



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY  
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**STUDIUM RŮSTU ZNO KRYSTALŮ ZE  
SUPERSATUROVANÉHO ALKALICKÉHO ELEKTROLYTU**

THE STUDY OF ZNO CRYSTAL GROWTH IN SUPERSATURATED ALKALINE SOLUTION

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Tomáš Bannert**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.**

**BRNO 2017**

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Bc. Tomáš Bannert

**ID:** 158632

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2016/17

## NÁZEV TÉMATU:

**Studium růstu ZnO krystalů ze supersaturovaného alkalického elektrolytu**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte kinetiku dekompozice supersaturovaných alkalických elektrolytů a následně provedte detailní analýzu procesu růstu ZnO krystalů. Pro analýzu růstu krystalů použijte metody rentgenové difraktometrie (XRD) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Navrhněte metodu pro in-situ sledování růstu krystalů bez procesu separace.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2017

**Termín odevzdání:** 25.5.2017

**Vedoucí práce:** Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.

**Konzultant:**

**doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zabývá studiem růstu krystalů oxidu zinečnatého ze supersaturovaných roztoků s využitím skenovacího elektronového mikroskopu a metody XRD. Práce je rozdělená na teoretickou a experimentální část. V teoretické části se práce zabývá rozбором problematiky týkající se principu činnosti elektrochemických článků s důrazem na Ni-Zn akumulátory, jevy limitující životnost a efektivitu Ni-Zn akumulátorů. Zaměřena je především na jevy ovlivňující srážecí procesy krystalů oxidu zinečnatého a rozбором a srovnáním vhodnosti metod, které byly v experimentální části použity ke studiu růstu připravených krystalů oxidu zinečnatého. Experimentální část potom obsahuje popis přípravy supersaturovaného roztoku, postupy jednotlivých analýz a jejich vyhodnocení. Výsledky jednotlivých metod analýzy jsou porovnány s teoretickými předpoklady a mezi sebou. Experimentální část dále obsahuje kapitulu zabývající se návrhem in situ metody pro rentgenovou difrakční analýzu získaných krystalů oxidu zinečnatého.

## **Klíčová slova**

ZnO, oxid zinečnatý, krystaly, XRD, SEM, pozorování, Ni-Zn, dekompozice, zinek, zinková elektroda, in-situ

## **Abstract**

This thesis deals with the study of growth of zinc oxide crystals from supersaturated solutions using a scanning electron microscope and XRD methods. The work is divided into a theoretical and an experimental part. The theoretical part analyses issues related to the principle of operation of electrochemical cells with an emphasis on Ni-Zn batteries and phenomena limiting the life and efficiency of Ni-Zn batteries with a focus on phenomena that affect precipitation processes of zinc oxide crystals. It also analyses and compares the appropriateness of the methods that have been used to study the growth of the prepared zinc oxide crystals. The experimental part describes the preparation of a supersaturated solution, the process of each analysis and its evaluation. The results of each method are compared with the theoretical assumptions and among themselves. The experimental part also contains a chapter dealing with the design of in situ X-ray diffraction analysis methods of the obtained zinc oxide crystals.

## **Key words**

ZnO, zinc oxide, crystals, XRD, SEM, observation, Ni-Zn, decomposition, zinc, zinc electrode, in-situ

## **Bibliografická citace díla:**

BANNERT, T. *Studium růstu ZnO krystalů ze supersaturovaného alkalického elektrolytu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 86 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ladislav Chladil, Ph.D..

## **Prohlášení autora o původnosti díla:**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 25. 5. 2017

.....

## **Poděkování:**

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Ladislavu Chladilovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování diplomové práce. Dále pak celé své rodině, za trpělivost a podporu při zpracovávání diplomové práce a během celého studia.

# Obsah

Úvod .....	8
1. Princip činnosti Ni-Zn akumulátoru .....	10
1.1 Elektrochemické články .....	10
1.2 Elektrochemické procesy uvnitř Ni-Zn článků .....	11
1.3 Zinková elektroda .....	13
1.4 Elektroda na bázi hydroxidu nikelnatého .....	14
1.5 Souhrn .....	14
2. Jevy limitující životnost Ni-Zn akumulátorů .....	15
2.1 Růst Dendritů .....	15
2.2 Redistribuce aktivní hmoty zinkové elektrody .....	17
2.3 Pasivace elektrody .....	17
2.4 Koroze zinku .....	18
3. Dekompozice supersaturovaných roztoků .....	19
3.1 Chemie rozpustnosti zinku .....	19
3.2 Anodická rozpustnost zinku v alkalických roztocích .....	20
3.3 Precipitace ZnO .....	21
4. Shrnutí cílů diplomové práce .....	24
5. Použité metody .....	25
5.1 Prášková rentgenová difrakce (krystalografie) .....	25
5.1.1 Vznik rentgenového záření .....	26
5.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	31
6. Experimentální část .....	34
6.1 Analýza dekompozice supersaturovaného roztoku .....	34
6.1.1 Příprava přesyceného roztoku .....	35
6.1.2 Separace krystalů .....	37
6.1.3 Sledování koncentrace ZnO metodou chelatometrické titrace .....	38
6.1.4 Skenovací elektronový mikroskop .....	41
6.1.5 Rentgenová difrakční analýza .....	47
6.2 Metoda pro in-situ sledování růstu krystalů .....	52
6.2.1 Chemická odolnost vybraných plastových materiálů .....	53
6.2.2 XRD analýza vybraných plastových materiálů .....	66
6.2.3 Fyzický návrh cely pro in-situ analýzu krystalů .....	71
6.2.4 Test navržené cely pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu .....	73
7. Závěr .....	79
Seznam použité literatury .....	82

## Seznam obrázků

Obr. 1- Vybíjecí proces elektrochemického článku .....	11
Obr. 2 - Nabíjecí proces elektrochemického článku .....	12
Obr. 3 - Snímek dendritických krystalů Zn .....	16
Obr. 4 - Pourbaixův diagram pro zinkovou elektrodu při 25 °C .....	18
Obr. 5 - Rozpuštěnost ZnO a přesycených zinečnanů v KOH elektrolytech .....	20
Obr. 6 - Vliv nasycení elektrolytu na rychlost dekompozice .....	22
Obr. 7 - Vliv teploty na dekompoziční mechanismus .....	22
Obr. 8 - Vliv odběru nebo přidání ZnO na proces dekompozice .....	23
Obr. 9 - Vliv koncentrace základního elektrolytu na proces dekompozice .....	23
Obr. 10 - Hierarchie prvků tvořících krystal .....	25
Obr. 11 - Spektrum rentgenového záření: modře spojitě, červeně charakteristické .....	26
Obr. 12 - Princip odrazu záření v krystalové mřížce .....	28
Obr. 13 - Příklad difraktogramu .....	28
Obr. 14 - Skenovací elektronový mikroskop Tescan Vega3 .....	31
Obr. 15 - Principiální schéma skenovacího elektronového mikroskopu .....	32
Obr. 16 - Signály uvolňované vlivem dopadu svazku primárních elektronů na vzorek .....	33
Obr. 17 - Přesycení roztok oxidu zinečnatého rozdělený do 100ml nádob .....	35
Obr. 18 - Postupné rozpouštění ZnO v roztoku KOH .....	36
Obr. 19 - Vzorky umístěné v temperovací komoře .....	37
Obr. 20 - Změna barvy indikátoru během titrace .....	39
Obr. 21 - Graf změny přesycené koncentrace ZnO ve sledovaném roztoku .....	40
Obr. 22 - Snímky krystalů vzorku 1 a 2 při zvětšení 5000×, 10 000× a 20 000× .....	41
Obr. 23 - Snímky krystalů vzorku 3, 4, 5 a komerčního ZnO při zvětšení 5000×, 10 000× a 20 000× .....	42
Obr. 24 - Histogramy četností délek jednotlivých vzorků získaných krystalů .....	44
Obr. 25 - Histogramy četností šířek jednotlivých vzorků získaných krystalů .....	45
Obr. 26 - Histogramy četností poměrů délek a šířek jednotlivých vzorků získaných krystalů .....	46
Obr. 27 - Goniometr Rigaku MiniFlex 600 .....	47
Obr. 28 - Holdery se vzorky umístěné v podavači goniometru .....	47
Obr. 29 - Difraktogram vzorku 4 jako výstup z programu PDXL .....	49
Obr. 30 - Difraktogramy analyzovaných vzorků .....	49
Obr. 31 - Tvar a rozměry elementární buňky oxidu zinečnatého .....	50
Obr. 32 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyetylenu .....	54
Obr. 33 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyamidu .....	55

Obr. 34 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polypropylenu .....	56
Obr. 35 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyvinylchloridu .....	57
Obr. 36 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyethylentereftalátu-A .....	58
Obr. 37 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyethylentereftalátu-G .....	59
Obr. 38 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polytetrafluoretylenu.....	60
Obr. 39 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyimidu .....	61
Obr. 40 - Náhled na všechny vzorky vybraných plastových materiálů v průběhu experimentu .....	62
Obr. 41 - výběr nejvýraznějších změn za 48 hodin.....	63
Obr. 42 - Rozpad PET-A v KOH po 122 hodinách .....	63
Obr. 43 - PET-A, PET-G, PTFE a PI v dimethylformamidu po 315 hodinách .....	64
Obr. 44 - Vzorky připravené pro rentgenovou difrakční analýzu .....	66
Obr. 45 - Difraktogramy jednotlivých plastových materiálů .....	67
Obr. 46 - Srovnání difraktogramů vybraných plastových materiálů s difraktogramem krystalů ZnO vzorku 4 .....	68
Obr. 47 - Srovnání difraktogramů vybraných plastových materiálů s difraktogramem krystalů ZnO vzorku 4 v detailu.....	69
Obr. 48 - Konečný návrh cely pro in-situ analýzu krystalů .....	71
Obr. 49 - Hliníkový sample holder.....	72
Obr. 50 - Konečný návrh sample holderu pro in-situ analýzu krystalů .....	72
Obr. 51 - Podoba vyrobené cely pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu .....	73
Obr. 52 - In-situ cela doplněná o olověnou destičku.....	74
Obr. 53 - In-situ cela umístěná v pracovním prostoru goniometru .....	75
Obr. 54 - Celkový náhled na navržené měřicí pracoviště .....	75
Obr. 55 - Difraktogram prvního testu in-situ cely (měřeno ZnO ve vodě) .....	76
Obr. 56 - Difraktogram druhého testu in-situ cely (měřeno ZnO ve vodě s přísadkou KOH).....	77
Obr. 57 - Vliv offsetu vzorku na úhel odraženého rentgenového záření.....	78

# Úvod

Elektrochemická uložení energie v dnešní době nacházejí široké uplatnění a to jako snadno přenosné zdroje elektrické energie. Snaha o rozvoj akumulátorů souvisí jednak s neustále se rozvíjejícími přenosnými aplikacemi, které kladou stále větší požadavky na vysokokapacitní a spolehlivé zdroje energie, například v oblasti elektromobilismu, kde baterie určují zásadní parametry jako je dojezd a cena a dále pak s obnovitelnou energetikou, kdy akumulátory mohou sloužit k uchovávání energie v době přebytku energie ze slunce nebo větru a dodávání energie v době nedostatku. Další možnosti použití mohou být jak v domácnostech, kde představují možnost provozu malých spotřebičů bez nutnosti jejich zapojení do sítě, což značně usnadňuje manipulaci s nimi, tak i ve velkovýrobách, kde nalézají využití i jako záložní systém. V základu můžeme akumulátory rozdělit na primární a sekundární články. Podstatným rozdílem mezi nimi je možnost sekundární články znovu dobít, což ve výsledku snižuje jak náklady, tak množství odpadu.

První zmínky o nikl-zinkových bateriích pocházejí z přelomu 19. a 20. století, kdy Thomas Alva Edison představil první nikl-zinkový dobíjecí bateriový systém. Jednalo se ale o otevřené akumulátory. Později, ve 30. letech 20. století, byl chemikem Dr. Jamesem J. Drummem na základě tohoto principu vyvinut akumulátor, který byl použit ve vozech železniční soupravy na železniční trase z Dublinu do Bray. Protože však tyto akumulátory vykazovaly nízkou životnost, nedošlo k jejich komerčnímu rozšíření. V posledních letech se však stále více ukazuje potenciál tohoto článku převážně díky vlastnostem, kterými může konkurovat ostatním článkům, jako jsou nikl-kadmiové akumulátory (NiCd), nebo nikl-metal hydridové akumulátory (NiMH). Hlavní výhoda spočívá ve využívání ekologických materiálů (zinek), které jsou navíc levné a snadno dostupné, ve vyšším vybíjecím napětí (1,7 – 1,4 V) a v dobré teoretické kapacitě zinkové elektrody. Aktuálním problémem, který stále brání širšímu používání těchto systémů je zejména nízká životnost. Aktuální výzkum v oblasti Ni-Zn článků je zaměřen na studium jevů, které životnost nikl zinkových článků negativně ovlivňují a jejich potlačení. Potenciálem těchto článků, je možnost nahrazení nikl-kadmiových akumulátorů, které v současnosti přestávají být vyhovující z důvodu obsahu kadmia, které je toxické, špatně recyklovatelné a drahé.

Nikl-zinkové baterie mají své charakteristiky na půl cesty mezi nikl-kadmiovými a stříbro-zinkovými bateriovými systémy. Hustota energie je u nich přibližně dvakrát větší než u nikl-kadmiových baterií, ale životní cyklus je omezen kvůli tendenci zinkové elektrody



měnit tvar, což snižuje kapacitu a kvůli dendritickým útvarům, které mohou způsobit vnitřní zkrat. Díky nedávnému vývoji byl prodloužen životní cyklus nikl-zinkových baterií díky přidávkám aditiv do záporné elektrody a s použitím snížené koncentraci hydroxidu draselného, kvůli snížení rozpustnosti zinku v elektrolytu. Obě tyto modifikace měly za následek prodloužení životnosti akumulátorů do takové míry, že jsou nyní uváděny na trh pro použití v elektrických jízdních kolech nebo koloběžkách[1].

O nikl-zinkových akumulátorech hovoříme jako o alkalických sekundárních článcích. Alkalickými je nazýváme, protože se zde jako elektrolyt používá vodný roztok hydroxidu draselného. Označení “sekundární” pak znamená, že se jedná o článek s možností opakovaného vybíjení a je možné jej po vybití znovu nabít pomocí elektrického proudu procházejícího opačným směrem. Tím jsou z reakčních produktů regenerovány původní reaktanty a elektrická energie je v článku akumulována ve formě chemické energie. Naopak během vybíjení je tato energie dodávána spotřebiči[2].

# 1. Princip činnosti Ni-Zn akumulátoru

Tato kapitola se v úvodu zabývá objasněním základních pojmů užívaných ve spojitosti s konstrukcí obecného elektrochemického článku. Další části kapitoly se pak zaměřují na elektrochemické procesy uvnitř Ni-Zn sekundárních článků a reakcemi na zinkové a niklové elektrodě.

## 1.1 Elektrochemické články

Elektrochemický článek je zařízení sloužící k přímé přeměně chemické energie v elektrickou. Skládá se z kladné a záporné elektrody, elektrolytu a separátoru, což je porézní izolátor, který může být ve formě tkaniny, desky či fólie. Tento materiál musí být chemicky stálý vůči elektrolytu a všem složkám elektrod článku. Také musí být mechanicky pevný a případně schopný zadržovat ionty vyskytující se v systému. V článku slouží k zabránění zkratu mezi elektrodami opačné polaritě při zachování dobré prostupnosti pro ionty.

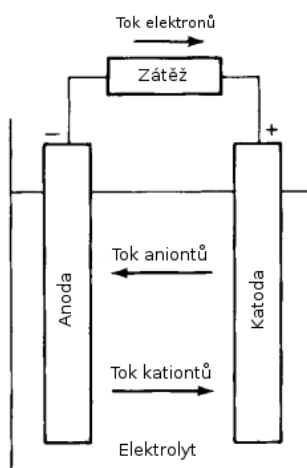
Při sestavování galvanického článku se pro elektrody používají takové kombinace materiálů elektrod, aby potenciál vznikající na elektrodách měl dostatečnou velikost a zároveň aby měl článek další požadované vlastnosti, jako jsou např. životnost (dobrá reversibilita elektrodových reakcí) nebo dostatečná kapacita (vysoká kapacita výměnných iontů na elektrodě). Vhodnými a nejčastěji používanými materiály pro zápornou elektrodu jsou zinek, lithium, kadmium a hydridy různých kovů. Pro kladnou elektrodu pak oxid manganičitý ( $\text{MnO}_2$ , burel), hydroxid nikelnatý ( $\text{NiO(OH)}$ ) oxid stříbrný ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).

Elektrolyt je obecně roztok nebo tavenina, která je schopná vést elektrický proud. Elektrolyty obvykle vznikají rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. V elektrolytech není proud přenášen elektrony, jako je tomu u kovů, které jsou označovány jako vodiče I. řádu. Proud je zde přenášen ionty, které jsou oproti elektronům větší, a jejich pohyblivost je menší. Z toho vyplývá, že vodivost je u elektrolytů nižší než u kovů. Z toho důvodu jsou elektrolyty označovány jako vodiče II. řádu. Elektrolyty můžeme rozdělit na slabé, které obsahují jak ionty, tak nedisociované molekuly a silné, které obsahují pouze ionty. Jako elektrolyt se v akumulátorech používá kyselina sírová (Cu-Zn), chlorid amonný ( $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ ) nebo hydroxid draselný používaný právě v člancích Ni-Zn.

Jak už z názvu vyplývá, nikl-zinkové sekundární články jsou tvořeny anodou na bázi zinku (buď kovovým zinkem, nebo jeho sloučeninami) a katodou na bázi niklu (konkrétně hydroxidu nikelnatého) kterou můžeme najít i u ostatních alkalických akumulátorů např. Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-MH. V elektrochemii je jako anoda označována elektroda, na které probíhá oxidace a v případě elektrochemických článků představuje záporný pól. Protipólem k anodě je pak katoda, což je elektroda, na které probíhá redukce. Oxidace a redukce jsou polo reakce souhrnně označovány jako redoxní reakce. Je to reakce, při které se mění oxidační čísla. Při oxidaci se oxidační číslo atomu zvyšuje, atom tedy ztrácí elektrony, při redukci se oxidační číslo snižuje, atom tedy elektrony přijímá. Tyto reakce jsou detailněji popsány v následující kapitole.

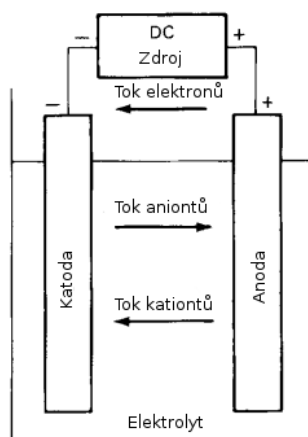
## 1.2 Elektrochemické procesy uvnitř Ni-Zn článků

Při ponoření elektrod do elektrolytu (KOH), dochází k rozpouštění zinkové elektrody a případné tvorbě ZnO (oxidu zinečnatého) na jejím povrchu. Tento jev se nazývá anodická oxidace, tedy rozpouštění kovu a nastává při procesu vybíjení. Naopak při procesu nabíjení dochází ke zpětné přeměně na kovový zinek, což je označováno jako katodická redukce. Redoxní reakce (oxidace a redukce) byly představeny v předchozí kapitole. Vybíjecí proces článku je schematicky znázorněn na obrázku (Obr. 1). Je-li k článku připojena vnější zátěž, elektrony proudí od anody, která je oxidována, přes zátěž ke katodě (vnějším elektrickým obvodem), kde jsou elektrony katodou akceptovány (katoda je redukována). Elektrický obvod je uzavřen elektrolytem, ve kterém proudí anionty (negativní ionty) od katody k anodě a kationty (kladné ionty) od anody ke katodě[1].



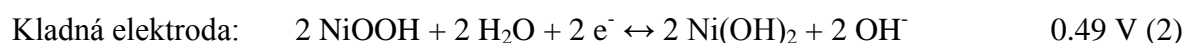
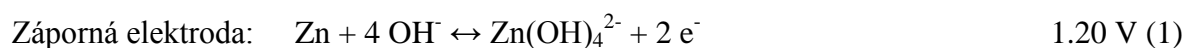
Obr. 1- Vybíjecí proces elektrochemického článku [1]

Při nabíjení sekundárního článku je směr průchodu proudu obrácen. Vlivem toho začne na kladné elektrodě probíhat oxidace a na záporné elektrodě redukce (Obr. 2). Jako anoda je podle definice označována elektroda, na které dochází k oxidaci a jako katoda ta, kde probíhá redukce, kladná elektroda je tedy v tomto případě anoda a záporná katoda [1].



Obr. 2 - Nabíjecí proces elektrochemického článku [1]

Elektrochemické reakce, ke kterým dochází při činnosti Ni-ZN akumulátoru, popisují rovnice 1-3. Zleva doprava reakce popisují vybíjení, zprava doleva nabíjení.



U každé reakce je uveden potenciál, který tato reakce vyvíjí, případně potřebuje k tomu, aby proběhla. Blíže jsou reakce včetně popisu reakčních produktů vybíjení na elektrodách popsány v následujících kapitolách 1.3 a 1.4

### 1.3 Zinková elektroda

Zinková elektroda funguje v akumulátoru jako záporná elektroda. V rovnici 1 vidíme, že při vybíjení dochází k rozpouštění Zn z elektrody, který se slučuje se dvěma hydroxylovými ionty a společně tvoří adsorbovaný hydroxid zinečnatý  $\text{Zn(OH)}_{2\text{asd}}$ . Ten po reakci s dalšími dvěma hydroxylovými ionty vytvoří snadno rozpustnou formu  $\text{Zn}[(\text{OH})_4]^{2-}$ , který přechází do elektrolytu[3]. V případě že je již elektrolyt nasycen, dochází k precipitaci zinečnatanu. V tom případě z něj podle rovnice 3 vzniká oxid zinečnatý (ZnO). Tento ZnO pak může (za jistých podmínek) vytvářet na anodě pasivační vrstvy, které mohou být jednou z příčin nízké životnosti Ni-Zn akumulátorů. Jevy limitující životnost Ni-Zn akumulátorů jsou detailněji popsány v kapitole 2. Dalšími produkty jsou spolu se ZnO dva hydroxylové ionty a molekula vody.



Je nutné podotknout, že vzniklé vrstvy ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> se mohou vyskytovat nejméně ve třech formách, které jsou vytvářeny v závislosti na pH elektrolytu, stavu nasycení zinečnatanovými ionty a přiloženém potenciálu. Tyto formy mají zcela odlišné vlastnosti a jsou označovány jako vrstvy typu I, II a III. Tyto typy vrstev jsou detailně probrány v článcích [3,4,5,6].

Při nabíjení probíhá reakce 1 obráceně. Při tom dochází k přeměně aktivní hmoty elektrody zpět na Zn a zároveň k depozici zinečnatanů obsažených v elektrolytu. Reaktanty uvedené v reakci 1 jsou přítomné jednak na elektrodě ve formě vysráženého ZnO a dále v elektrolytu jako rozpuštěné ionty  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . Při této reakci, mimo jiné, může docházet k tzv. dendritickému růstu, což je problém, který zásadně limituje životnost Ni-Zn akumulátorů. Dendritický růst je blíže popsán v kapitole 2.1. Mimo dendritické struktury dochází při depozici k tvorbě ještě dalších typů struktur, jejichž tvorba je závislá na aplikované proudové hustotě, času depozice a dalších řídicích mechanismech. Tyto mechanismy a další typy struktur jsou detailně popsány v práci [7].

## 1.4 Elektroda na bázi hydroxidu nikelnatého

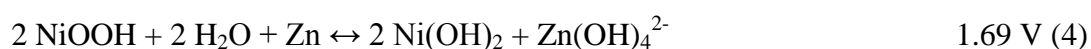
Elektroda na bázi hydroxidu nikelnatého elektroda funguje v akumulátoru jako kladná elektroda. Bývá často vyrobena z prášku hydroxidu nikelnatého  $\text{Ni(OH)}_2$ , což je látka zelené barvy, ve vodě prakticky nerozpustná. Vyskytuje se ve dvou základních formách, označovaných jako  $\alpha$  fáze a  $\beta$  fáze. Komerčně je již několik desetiletí s úspěchem využívána  $\beta$  fáze, ale do budoucna je velkou výzvou pro výzkumné týmy a laboratoře výrobců  $\alpha$  fáze, u které se díky jejímu použití teoreticky předpokládá až zdvojnásobení kapacity akumulátoru. Tato fáze je však velmi nestabilní a samovolně přechází do termodynamicky stabilnější  $\beta$  fáze, a proto její širší použití v průmyslových aplikacích zatím není možné[8].

Hlavní proudotvorná reakce je uvedena v závěru kapitoly 1.2 (rovnice 2). Ta je stejná jako reakce na kladné elektrodě Ni-Cd akumulátoru. Při procesu vybíjení dochází k redukci  $\text{NiOOH}$  na hydroxid nikelnatý  $\text{Ni(OH)}_2$  současně za vzniku hydroxylového iontu  $\text{OH}^-$ , který po průchodu elektrolytem a separátorem oxiduje zápornou elektrodu. Podobně jako u záporné jsou ale skutečné procesy na kladné elektrodě mnohem složitější a to hlavně z důvodu možné existence 4 různých strukturních modifikací elektrodového materiálu, které se mohou objevit během cyklování. Detailnější popis tvorby těchto modifikací je uveden v práci[7].

Z rovnice 2 je patrné, že při nabíjení naopak dochází k oxidaci elektrody (stává se anodou). Hydroxid nikelnatý  $\text{Ni(OH)}_2$  je vlivem hydroxylového iontu  $\text{OH}^-$  oxidován zpět na  $\text{NiOOH}$  za vzniku molekuly vody. Opět se jedná pouze o velmi zjednodušený popis.

## 1.5 Souhrn

V kapitolách 1.3 a 1.4 byly popsány elektrochemické reakce na jednotlivých elektrodách jak během procesu vybíjení, tak během procesu nabíjení. Pokud tyto elektrochemické reakce jednotlivých elektrod spojíme, dostaneme souhrnnou reakci popsanou rovnicí 4. Zde je také uveden součet potenciálů jednotlivých reakcí[1].



## 2. Jevy limitující životnost Ni-Zn akumulátorů

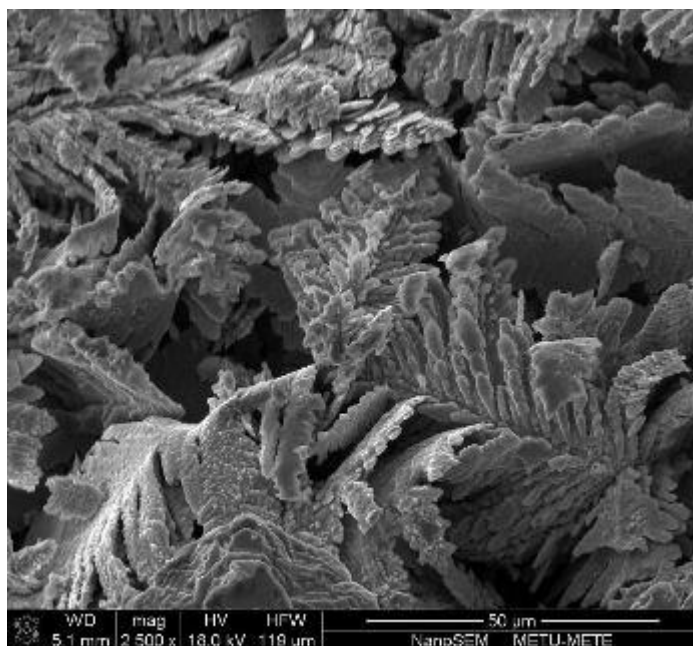
Kromě výše popsaných, žádoucích elektrochemických jevů, probíhají v akumulátorech i jevy nežádoucí, které snižují jejich efektivitu a životnost. Nízká životnost nikl-zinkových akumulátorů je způsobena hlavně vysokou rozpustností zinkových produktů vznikajících při vybíjení v roztoku KOH. Jak už bylo zmíněno v kapitole 1.3, jevy limitující životnost Ni-Zn akumulátorů způsobené vlivem rozpustnosti zinkových produktů v elektrolytu jsou dendritický růst při nabíjení, pasivace elektrody. Pro potlačení těchto jevů používána různá aditiva, která mají za cíl snížit rozpustnost těchto produktů. Tato aditiva mohou být přidávána jak do elektrolytu (KF,  $K_2CO_3$ ,  $K_3PO_4$ ), tak i do hmoty elektrody (Ca). Aditiva navíc zlepšují vodivost elektrody, snižují koncentraci vzniklých zinečnanů, zlepšují smáčení elektrody a poskytují lepší substrát pro depozici zinku[9]. Mezi další jevy ovlivňující životnost Ni-Zn akumulátorů patří mimo jiné ještě redistribuce aktivní hmoty Zn elektrody a koroze Zn elektrody spojená s vývinem vodíku a to jak během činnosti, tak i ve stavu nečinnosti, což souvisí se samovybíjením akumulátoru. Všechny zmíněné jevy budou diskutovány v následujících kapitolách

### 2.1 Růst Dendritů

Dendrity jsou krystaly rostoucí do hloubky roztoku, které připomínají tenké větvičky (Obr. 3). K růstu dendritů dochází při elektrolytickém vylučování zinku z alkalického roztoku při nabíjení akumulátoru a ve velké míře k němu dochází při vysokých proudových hustotách. Zanedbaná prevence růstu dendritů může mít fatální dopad na funkci akumulátoru. Dendrity totiž rostou od zinkové (záporné) elektrody k niklové (kladné) elektrodě ve směru toku iontů. Prorostou-li dendrity z jedné elektrody na druhou, dojde k vodivému spojení obou elektrod, což má za následek zkrat a možné zničení akumulátoru. V současné době je tedy kladen důraz na nové techniky výroby elektrod a především na využívání práškových elektrod. Současné články vydrží 200 – 300 cyklů plného vybití[10], nicméně přidáním aditiv do elektrolytu nebo použitím vícesložkových elektrolytů bylo právě díky omezené rozpustnosti dosaženo i 500 cyklů[11,12].

Rozpustnost produktů vybíjení na zinkové elektrodě a z toho vyplývající dendritický růst jsou jedny ze základních problémů limitujících životnost a tedy komerční využití nikl-zinkových baterií s dlouhou životností[13,14]. Ve snaze vyřešit tyto problémy, byl proveden výzkum v oblastech následujících metod:

- Přidání různých látek do aktivní hmoty zinkové elektrody s cílem snížit drobnost elektrody a potlačit dendritický růst[15].
- Použití modifikovaných elektrolytů zlepšujících morfologii zinku při cyklování[16]
- Použití separátorů stabilních v provozních podmínkách nikl-zinkových baterií[17]
- Vývoj technologií a metod mechanické nebo elektrochemické destrukce dendritů
- Potlačení dendritů organickými inhibitory
- Použití pulsních metod nabíjení, které umožňují zvýšit maximální hodnotu nabíjecího proudu tak, že ještě nedochází k dendritickému růstu
- Použití vibrujících elektrod. Tyto elektrody však mají složitou konstrukci a tak je jejich použití diskutabilní.



Obr. 3 - Snímek dendritických krystalů Zn [18]



Nebezpečí zkratu během nabíjení zinkových elektrod lze také omezit použitím ultra porézními bobtnavými membránami, např. celofánovými, které mají dostatečnou elektrickou vodivost, tj. jsou propustné pro ionty  $K^+$  a  $OH^-$ , ale zabraňují průniku zinečnatanových iontů a kladou odpor růstu zinkových dendritů. Současné snahy ve vývoji těchto membrán se zaměřují na vývoj membrány, která by byla chemicky stálá a která by se po několika stech cyklech nerozrušila. Na Ústavu elektrotechnologie (UETE) Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií (FEKT) Vysokého učení technického (VUT) v Brně, byly prováděny pokusy s použitím PVA (polyvinilalkohol) membrány, která splňovala požadavky jak na omezení průniku zinečnatanu, tak na chemickou stálost.

## **2.2 Redistribuce aktivní hmoty zinkové elektrody**

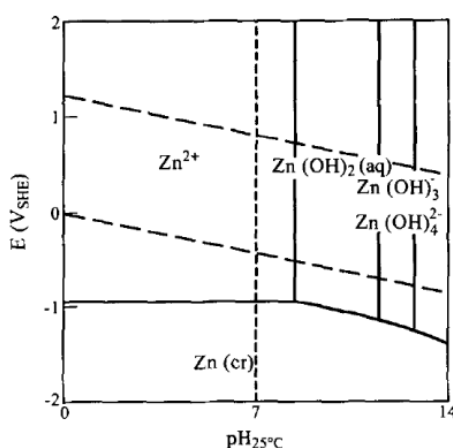
Při cyklování akumulátoru je aktivní hmota přemísťována z jedné části elektrody na jinou. Příčiny přemísťování aktivní hmoty zatím stále ještě nejsou plně objasněny. Existuje ale několik hypotéz, jak tento mechanismus ve skutečnosti funguje. Je však zřejmé, že tento proces je doprovázen nerovnoměrným rozdělením nabíjecího a vybíjecího proudu na povrchu elektrod. V některých částech elektrody je relativní proudová hustota při nabíjení menší a při vybíjení větší, než je střední proudová hustota. Tvoří se tak přesycený roztok a zinečnatanové ionty se pohybují k těm částem elektrody, kde je nabíjecí proudová hustota naopak větší a kde se může přebytečný zinek ukládat.

## **2.3 Pasivace elektrody**

Pasivace zinkové elektrody je způsobená vznikem tenké kompaktní vrstvy oxidu nebo jednoduše adsorbovaného kyslíku na povrchu zinku. Tyto vrstvy pak mohou zabránit přístupu iontů elektrolytu k povrchu elektrody [2], čímž se brzdí všechny hlavní proudotvorné reakce na zinkové elektrodě. Hydroxid zinečnatý, který se tvoří jako meziprodukt reakce 1, vytváří kypré povlaky, které nejsou přímou příčinou pasivace, nicméně ale částečně stíní povrch a tím zvyšují místní proudovou hustotu v pórech povlaků a je možné, že tím přispívají k tvorbě pasivujících vrstev. Mechanismus tvorby  $Zn(OH)_2$  byl popsán v kapitole 1.3.

## 2.4 Koroze zinku

Koroze zinku úzce souvisí s vývinem vodíku, což je zřejmé z reakčních rovnic koroze (5 a 6) a pourbaixova diagramu (Obr. 4). Ten popisuje chování zinkové elektrody v širokém spektru pH vztažené k potenciálu vývinu vodíku z takzvané standartní vodíkové elektrody (SHE). Z diagramu lze vyčíst, že rovnovážný potenciál zinkové elektrody se nachází v oblasti, ve které dochází k vývinu vodíku. K vývinu vodíku ale může docházet jak v bezproudém stavu podle rovnice 5, což je charakteristické právě pro proces koroze zinku, který určuje rychlost samovybíjení, tak podle rovnice 6 při katodické polarizaci zinkové elektrody.



Obr. 4 - Pourbaixův diagram pro zinkovou elektrodu při 25 °C [19]

Tato reakce (5) je energeticky nevyužitelná a má za následek spotřebování aktivní hmoty neboli samovybíjení. U nikl-zinkových baterií dochází k samovybíjení o méně než 20 % za měsíc při teplotě 25 °C[1]. K potlačení reakce je nutné použít především čistý elektrolyt (i nepatrné množství některých kovů např. železa silně podporují vývin vodíku na zinkové elektrodě), zinek a reaktanty. Čím větší je koncentrace zinečnanu, tím je koroze v alkalickém roztoku menší, což je ale v rozporu s požadavkem na elektrolyty s nízkou rozpustností zinečnanu. Nejlepších výsledků při potlačování této reakce se dosahuje takzvanou amalgamací zinku, což je proces spojování kovů se rtuť. (v případě práškových elektrod přidáváním HgO, z něhož se uvolňuje rtuť). Od metody se ale z ekologického hlediska opouští, neboť rtuť se řadí mezi nebezpečné kovy.

[1,20,21]

### 3. Dekompozice supersaturovaných roztoků

Na dekompozici přesyceného zinečnatanového roztoku (SZS – z anglického supersaturated zincate solution) lze nahlížet také jako na precipitaci (srážení) oxidu zinečnatého. Supersaturovaným roztokem rozumíme elektrolyt, který přijal větší množství rozpuštěného  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , než je jeho rovnovážná koncentrace. Bylo zjištěno, že alkalické elektrolyty mohou přijmout až trojnásobek rovnovážné koncentrace rozpuštěného  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . Stav supersaturace pak vede k precipitaci  $\text{ZnO}$  v elektrolytu a to do doby než dosáhne rovnovážné koncentrace. Stav přesycení nemusí nastat v celém objemu elektrolytu, ale může k němu docházet pouze lokálně v místě reakce, odkud rozpuštěné zinkové ionty difundují do objemu elektrolytu.[7] Jak je popsáno v kapitole 3.3, rychlost precipitace je závislá na stupni přesycení, teplotě, na obsahu zbytkových pevných částic a na koncentraci základního elektrolytu. Precipitace neboli srážení je reakce, při níž v roztoku vzniká jedna nebo více pevných látek známých jako sraženina čili precipitát[22]. V této kapitole budou popsány mechanismy rozpustnosti zinku v alkalických roztocích a vlivy působící na dekompozici přesycených roztoků.

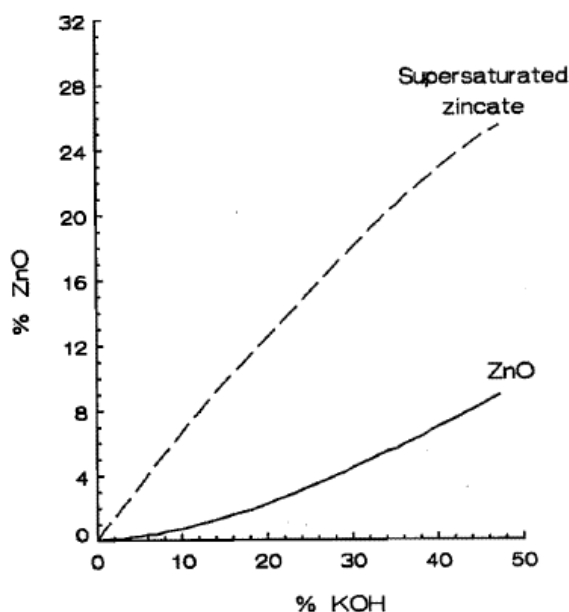
#### 3.1 Chemie rozpustnosti zinku

Soli a oxidy zinku jsou velmi dobře rozpustné v alkalických roztocích. Hodnota rozpustnosti se zdá být téměř nezávislá na teplotě, ale je silně závislá na alkalitě roztoku[23].

Vysoké koncentrace zinkových sloučenin v roztoku může být dosaženo jednak elektrochemickým rozpouštěním kovu, nebo chemickým rozpuštěním zinkových solí nebo oxidů při zvýšených teplotách a následným ochlazením roztoku[24,25]. Limit rozpustnosti  $\text{ZnO}$  a přesyceného roztoku je uveden na obrázku (Obr. 5).

Stabilita přesycených roztoků se zdá být závislá na způsobu přípravy. Dmitrenka et al. [25] konstatoval, že stabilita přesycených roztoků připravených chemicky je nepoměrně vyšší než stabilita roztoků připravených elektrochemicky. Roztoku připravenému elektrochemicky může trvat měsíce nebo i rok [26], než dosáhne rovnovážné koncentrace zinečnatanu. Nicméně C. Debiemme-Chouvy a J. Vedel v experimentální části článku [27] uvádějí, že se stabilita roztoku připraveného elektrochemicky neliší od stability roztoku připraveného chemicky v případě, že jsou z něj po jeho přípravě odstraněny veškeré stopy pevné fáze oxidu

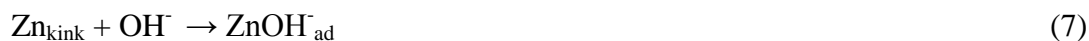
zinečnatého, z čehož pro účely experimentální části této práce vyplývá, že je při přípravě supersaturovaného roztoku nutné dbát na kompletní rozpuštění ZnO. Stabilitu přesycených roztoku lze výrazně ovlivnit použitím některých aditiv, jako například: silikátů Li<sup>+</sup>, sorbitolu nebo xylitolu. Přidání těchto látek tak ve výsledku může potlačit následný proces dekompozice.



Obr. 5 - Rozpustnost ZnO (plná čára) a přesycených zinečnatanů (Přerušovaná čára) v KOH elektrolytech [28]

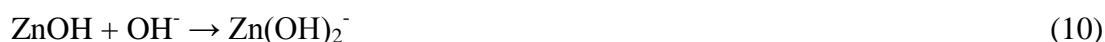
### 3.2 Anodická rozpustnost zinku v alkalických roztocích

Anodický proces u zinkových elektrod byl zkoumán mnoha autory a pomocí mnoha metod včetně Potenciostatické, galvanostatické, potenciodynamické, impedanční, transientní a optické metody. Koncentrace KOH nebo NaOH v roztoku se v těchto experimentech pohybovala od 0,1 do 15 M a koncentrace zinečnatanu od 0 do 0,5 M. Přesto navzdory velké snaze zatím nebyl obecně přijat žádný mechanismus reakce pro elektrochemické rozpouštění zinku. V současné době jsou užívána dvě reakční schémata. Jeden z mechanismů je prezentován Farrem a Hampsonem a Dirksem a Hampsonem, nazývaný F-mechanismus:



Došli k závěru, že v 0,1 až 7 mol/l roztocích NaOH platí na velmi krátkém časovém měřítku (méně než 10  $\mu$ s) reakce (8) a na delším časovém měřítku nebo při vysokých anodických potenciálech platí reakce (7). Dirkse a Hampson dále uvedli, že hustota proudu je nezávislá na koncentraci zinečnatanu a závislá na koncentraci hydroxylu.

Další reakční mechanismus je podle Bockrise et al. [29] označován jako B-mechanismus:



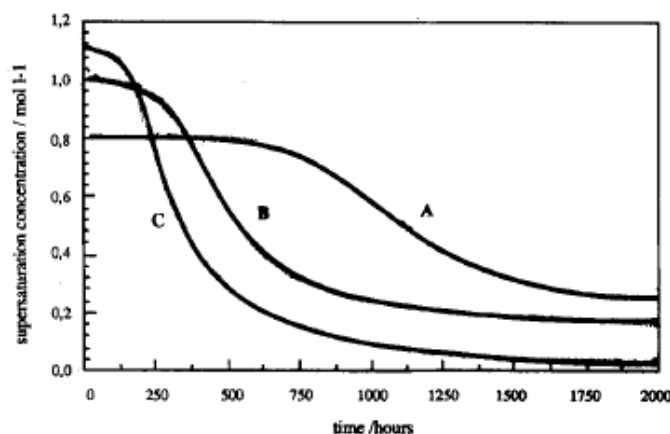
Na základě galvanostatických a Potenciostatických přechodových měření prováděných na stacionárních elektrodách v 0,1 – 3 mol/l roztocích KOH a 0,0001 – 0,5 mol/l zinečnatanu, stanovili reakce (9) a (10). Dále zjistili, že hustota proudu je nezávislá na koncentraci hydroxylu a závislá na koncentraci zinku. Což je přesně opačně, než stanovili Dirkse a Hampson. Pro shrnutí ale můžeme konstatovat, že anodické rozpouštění zinku v alkalických roztocích je popsáno B-mechanismem a F-mechanismem a oba mechanismy jsou podporovány velkými skupinami vědců.

[28]

### 3.3 Precipitace ZnO

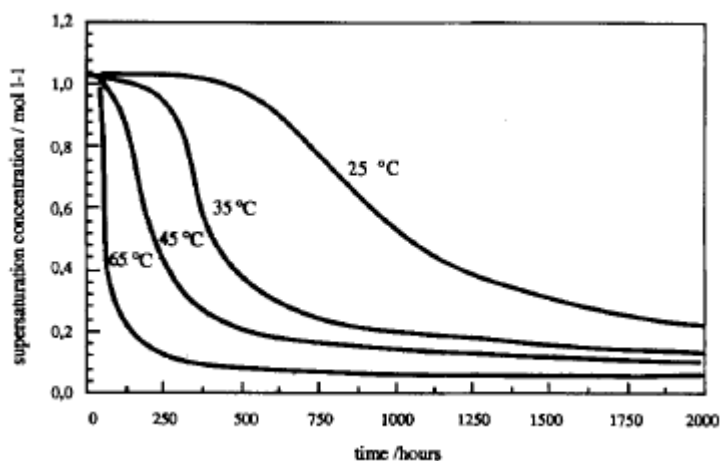
Stav supersaturace vede k postupnému srážení ZnO. V těchto roztocích dochází k precipitaci oxidu zinečnatého pomalu, nicméně každý takový roztok nakonec vždy dosáhne rovnovážné koncentrace zinečnatanu. Rychlost, s jakou dochází k precipitaci, je závislá na teplotě, stupni nasycení elektrolytu v počátku dekompozice, koncentraci elektrolytu a výrazně se liší i pro různé alkalické elektrolyty[27]. Rychlost dekompozice v závislosti na stupni nasycení elektrolytu je vidět z Obr. 6.

Z Obr. 6 je pozorovatelná inkubační doba, během které zdá se nenastává žádná reakce. Z grafu také vyplývá, že tato inkubační doba se zkracuje se zvyšující se mírou přesycení. S tou se také zvyšuje rychlost dekompozice[27].



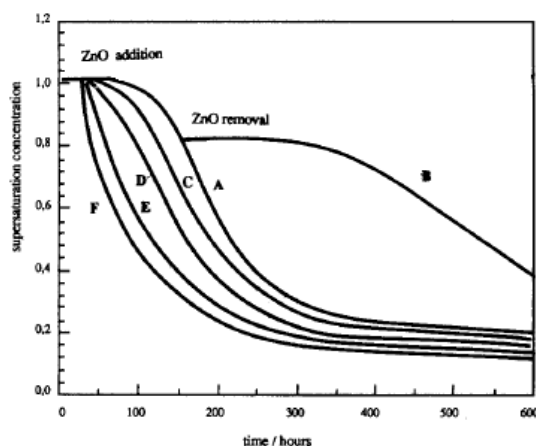
Obr. 6 - Vliv nasycení elektrolytu na rychlost dekompozice; A=0,8M, B=1M, C=1,15M, v 8M roztoku KOH při teplotě 30 °C [27]

Další studie dekompozice přesycených roztoků byla provedena v závislosti na teplotě. V Obr. 7 můžeme pozorovat podobný vývoj jako u přechozí závislosti. S rostoucí teplotou je urychlen jak proces dekompozice, tak i její nástup. Experiment byl proveden za použití 8 mol/l roztoku KOH a 1.8 mol/l koncentrace zinečnatanu[27].



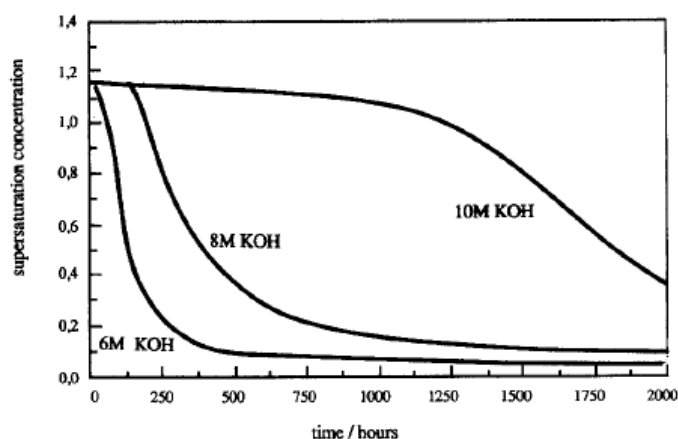
Obr. 7 - Vliv teploty na dekompoziční mechanismus [27]

Dále bylo prokázáno, že je-li z roztoku odstraněn veškerý vysrážený ZnO, proces dekompozice je zastaven a začíná od začátku. Naopak pokud je ZnO do roztoku přidán, výrazně se tím proces dekompozice urychlí a to v závislosti na množství přidaného ZnO, což odpovídá tvrzení uvedenému v závěru kapitoly 3.1. Výsledky experimentu jsou zřejmé z Obr. 8[27].



Obr. 8 - Vliv odběru nebo přidání ZnO na proces dekompozice; A - referenční křivka, B - po odebrání precipitovaného ZnO, C-F - po přidání zvyšujícího se množství ZnO [27]

Poslední experiment zkoumal vliv koncentrace základního elektrolytu na proces dekompozice (Obr. 9).. Při něm byla studována dekompozice tří SZs, se stejnou koncentrací ZnO, ale různou koncentrací KOH (6, 8, a 10 mol/l) Čím je roztok KOH koncentrovanější, tím delší je doba inkubace. Toto chování může souviset se zvýšením viskozity roztoku, což zpomaluje difuzi rozpuštěných částic[27].



Obr. 9 - Vliv koncentrace základního elektrolytu na proces dekompozice [27]

## 4. Shrnutí cílů diplomové práce

Cílem diplomové práce je prostudování problematiky principu činnosti a životnosti Ni-Zn akumulátorů, následné monitorování růstu ZnO krystalů z připraveného supersaturovaného roztoku a návrh cely pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu.

Z teorie popsané v předchozích kapitolách vyplývá, že tvorba krystalů oxidu zinečnatého, může být do jisté míry jevem limitujícím životnost a efektivitu Ni-Zn akumulátorů. Z toho důvodu je tato diplomová práce zaměřena na studium růstu krystalů oxidu zinečnatého ze supersaturovaných roztoků. Tyto supersaturované roztoky vznikají i uvnitř Ni-Zn akumulátorů, zejména při vybíjení, což podněcuje růst krystalů ZnO, které se tvoří na zinkové elektrodě a vytvářejí tak oxidové vrstvy pokrývající kolektor a v případě tvorby kompaktních, difuzně neprostupných vrstev, mohou omezovat tok iontů a tím omezovat rychlost elektrodoových procesů. Za účelem studia růstu krystalů ZnO, budou použity metody rentgenové difraktometrie (XRD) a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), popsané v následující kapitole. V experimentální části pak bude posouzena vhodnost obou metod pro analýzu vzniklých krystalů.

Pro splnění cílů experimentální části bude nejdříve připraven roztok KOH, ve kterém bude rozpuštěno množství oxidu zinečnatého větší, než je jeho rovnovážná koncentrace v daném roztoku KOH. Vzniklý supersaturovaný roztok pak bude rozdělen na několik dílů a tyto uloženy do klimatické komory, pro zajištění konstantních podmínek prostředí. Ve všech těchto dílech bude v průběhu dekompozice měřena koncentrace ZnO pomocí chelatometrické titrace. Přibližně po týdně budou postupně odebírány jednotlivé vzorky vzniklých krystalů ZnO a nakonec hromadně podrobeny analýze pomocí výše zmíněných metod. Výsledkem pak bude popis růstu krystalů ZnO v čase, určení přednostní krystalografické orientace ZnO a stanovení tvaru a rozměrů elementární buňky ZnO. Vytvořené krystaly ZnO budou navíc porovnávány s komerčně distribuovaným ZnO, který bude použit při přípravě supersaturovaného roztoku.

Dále je v experimentální části popsán návrh cely, která bude použita pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu vzniklých krystalů. Tento návrh sestává z fyzického návrhu cely a série experimentů provedených na několika vzorcích vybraných plastových materiálů, které mají sloužit jako krycí materiál během analýzy. Experimenty posuzují vhodnost těchto materiálů z pohledu chemické odolnosti v různých prostředích a z pohledu odezvy při rentgenové difrakční analýze.



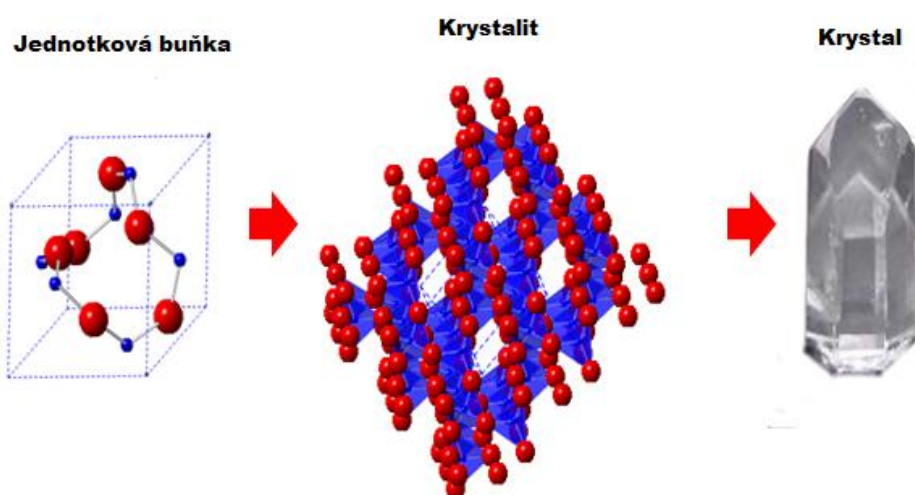
## 5. Použité metody

Následující kapitola se bude zabývat metodami použitými při analýze růstu krystalů ZnO. Tento jev byl analyzován pomocí práškové rentgenové difrakce (XRD) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

### 5.1 Prášková rentgenová difrakce (krystalografie)

Prášková rentgenová krystalografie je rychlá analytická metoda, používaná především pro fázovou analýzu krystalického materiálu ve formě prášku. Metoda poskytuje informace o rozměrech atomové mřížky, ze kterých lze získat informace o mřížkové konstantě materiálu, krystalové orientaci, velikostech krystalitů (kvalitativní analýza), o přesném složení směsi různých fází, ale i o tom o jaký materiál se jedná (kvantitativní analýza).

Krystality jsou malé, nebo dokonce mikroskopické shluky krystalků, které se tvoří z mnoha materiálů například při chlazení. Orientace shluklých krystalů může být libovolná bez přednostního směru, nebo směrová. To je ovlivněno převážně podmínkami, za kterých krystality vznikají. Krystality jsou také označovány jako zrna. Krystalické nebo polykrystalické materiály jsou pevné látky, které se skládají z mnoha krystalitů různých velikostí a orientací. Samotné krystality jsou pak složené z jednotkových buněk, jak je uvedeno na Obr. 10.



Obr. 10 - Hierarchie prvků tvořících krystal

Rentgenové difraktometry (goniometry) se skládají ze tří základních částí: rentgenové trubice, držáku vzorku a detektoru rentgenových paprsků. Rentgenové paprsky jsou generovány v rentgenové trubici žhavením katodového vlákna, což vede k emisi elektronů. Použitím urychlovacího napětí jsou elektrony urychleny směrem k terčíku, který je těmito elektrony bombardován. Má-li dopadající elektron dostatek energie k uvolnění elektronu z obalu atomu terčíku, dojde k jeho vyražení a jeho místo zaujme elektron z vyšší energetické hladiny. Rozdíl těchto energií je vyzářen ve formě fotonu charakteristického rentgenového záření. Každý materiál používaný jako terčík (Cu, Fe, Mo, Cr) v tomto procesu vyzařuje vlastní jedinečné vlnové délky rentgenového záření.

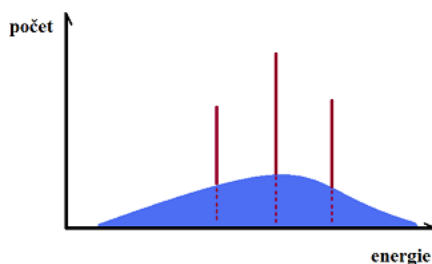
### 5.1.1 Vznik rentgenového záření

Rentgenové záření bylo objeveno v roce 1895 Wilhelmem Conradem Röntgenem. Jedná se o elektromagnetické ionizující záření s vlnovou délkou 10 nm – 1 pm. Vzhledem ke kvantové dualitě na něj můžeme nahlížet též jako na fotony s energií 5–200 keV [30], která je dostačující k vyražení elektronu z atomového obalu (ionizaci). Rentgenové záření má původ v elektronovém obalu a vzniká v zásadě třemi způsoby:

- Dopadem urychleného elektronu na pevnou podložku
- Změnou dráhy relativistického elektronu - synchrotronové záření
- Jako vybuzené fluorescenční záření

Pro účely rentgenové difrakce má fluorescenční záření příliš malou intenzitu a jako zdroj rentgenového záření se prakticky nepoužívá. Záření vznikající dopadem elektronu na hmotu se dělí na (Obr. 11):

- **Brzdné (spojité)** - vzniká změnou rychlosti elektronu
- **Charakteristické** - určené energetickými hladinami elektronů hmoty[31].



Obr. 11 - Spektrum rentgenového záření: modře spojité, červeně charakteristické [31]

## **Brzdné rentgenové záření**

Elektron rychle letící (při napětí 100 kV je jejich rychlost cca 165.000m/s) od katody k anodě se při nárazu do anody dostává do silného elektrostatického pole, kde dochází k zakřivení jeho dráhy a ke zbrzdění. Kinetická energie, kterou elektron ztratil, je vyzářena ve formě fotonu RTG záření. Při tomto procesu jsou vyzařovány fotony o různých vlnových délkách. Čím více se elektron přiblíží k jádru a čím větší je jeho energie, tím větší je energie vznikajícího kvanta RTG záření. Energie brzdného rentgenového záření nezávisí na materiálu anody, ale jen na rychlosti elektronů (tedy na velikosti napětí mezi elektrodami rentgenky). Toto záření se vyznačuje širokým spojitým energetickým spektrem, protože rychlost elektronů emitovaných katodou není jednotná.

## **Charakteristické rentgenové záření**

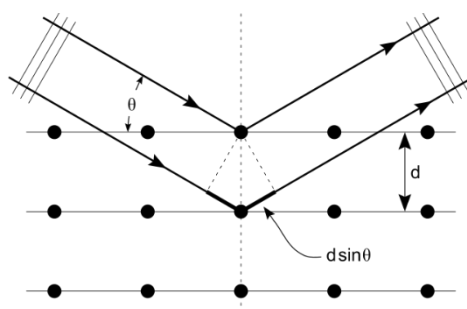
Charakteristické RTG záření se liší podle materiálu, ze kterého je zhotovena anoda. Elektrony dopadající na anodu (většinou wolframovou) předávají svoji energii elektronům v atomech anody, tyto elektrony jsou excitovány (vyraženy do vyšší energetické hladiny), nebo úplně ionizovány (vytrženy z obalu). Pokud byl elektron pouze excitován, následně se vrací zpět do původního základního stavu, pokud byl "vyražen", potom se jeho místo zaplní elektronem z jedné z energeticky bohatších hladin vzdálenějších od jádra. Při obou variantách sestupu elektronu se uvolní značné množství energie ve formě RTG záření. Energie fotonu záření je rovna energetickému rozdílu mezi elektronovými hladinami, mezi kterými došlo k přesunutí elektronu. Rozdíl energie mezi jednotlivými hladinami je stále stejný, proto vzniká RTG záření pouze o určitých vlnových délkách – odtud plyne název charakteristické záření, protože onen energetický rozdíl, který určuje vlnovou délku záření, závisí na materiálu, ze kterého je anoda vyrobená.

## **Princip difrakce**

V roce 1912 Max von Laue zjistil, že krystalické látky na rentgenové záření o vlnových délkách podobných jako je rozmístění jejich krystalových rovin působí jako trojrozměrné difrakční mřížky (Obr. 12). Rentgenová difrakce je založena na konstruktivní interferenci monochromatického rentgenového záření odraženého od krystalické struktury vzorku. Tyto rentgenové paprsky jsou generovány katodovou trubicí, přizpůsobenou aby generovala koherentní záření, což je v tomto případě nezbytná podmínka.

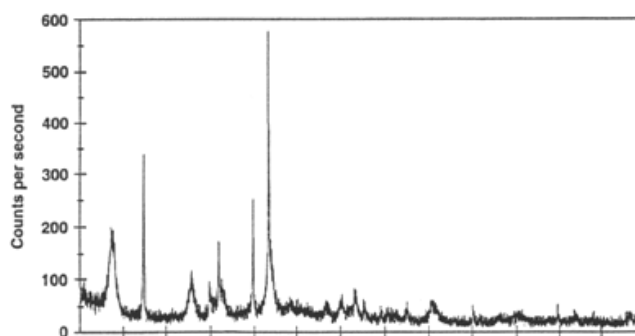
Interakce dopadajících paprsků se vzorkem způsobí jejich odraz, což vyústí v konstruktivní interferenci, ale pouze v případě, že je splněna podmínka Braggova zákona

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11)$$



Obr. 12 - Princip odrazu záření v krystalové mřížce

kde  $n$  je celé číslo,  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího rentgenového záření,  $d$  je vzdálenost difrakčních rovin (mřížková konstanta) a  $\theta$  je úhel dopadu rentgenového záření. Rovnice říká, že ke konstruktivní interferenci paprsků dojde pouze ve směrech, kde je rozdíl délky cesty paprsků  $2d \cdot \sin \theta$  roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého záření. Rentgenové paprsky jsou pak detekovány, zpracovány a započítány. Protože práškový krystalický materiál má při takovém měření náhodnou orientaci krystalů, měl by být vzorek skenován v různých úhlech, čímž dosáhneme zaznamenání všech možných směrů difrakční mřížky. Konverze difrakčních maxim na vzdálenosti difrakčních rovin  $d$ , umožňuje identifikaci materiálu, protože každý materiál má vlastní jedinečné mřížkové konstanty  $d$ . K identifikaci materiálu obvykle slouží porovnání naměřených mřížkových konstant se standardními referenčními vzory. Výstupem krystalografického měření je potom difraktogram (Obr. 13), který je výpočetně kombinován s daty v softwarové databázi a ze kterého díky tomu získáme již zmíněné informace.



Obr. 13 - Příklad difraktogramu

## Využití rentgenové práškové difrakce

Rentgenová prášková difrakce se nejčastěji používá pro identifikaci neznámých krystalických materiálů (např. minerálních látek, anorganických sloučenin). Určení neznámých pevných látek je rozhodující při studiu geologie, životního prostředí, materiálových věd, techniky a biologie.

Další aplikace zahrnují:

- Charakterizace krystalických materiálů (mřížkové konstanty, krystalová orientace, velikostech krystalitů, složení směsi různých fází,...).
- Identifikace jemnozrnných minerálních látek, jako jsou jíly a smíšené vrstvy jílu, které je obtížné určit opticky
- Stanovení rozměrů elementární buňky
- Měření čistoty vzorku

## Příprava vzorku

Samotná příprava vzorku je velmi zásadní krok, protože správný postup přípravy nám zajistí přesné a kvalitní měření a následně zpracování výsledků. Vzorek by měl být umístěn tak, aby se při náklonu nevysypal a aby byl zarovnaný s držákem. Nižší nebo vyšší úroveň vzorku oproti držáku může způsobit posunutí maxim na difraktogramu. Dalším důležitým parametrem je homogennost měřeného materiálu, aby nedocházelo k získání příliš rozdílných výsledků při měření různých vzorků stejného materiálu.

Celou přípravu lze rozdělit do několika kroků:

- Získání několika desetin gramu (nebo více) materiálu, tak čistého, jak je to jen možné (Vzorek musí dostatečně dobře reprezentovat hmotu, kterou posuzujeme)
- Rozmělnění shluků částic na jemný prášek.  
(Nejvhodnější je prášek s částicemi o velikosti 1- 5  $\mu\text{m}$ )
- Umístění vzorku do držáku
- Pečlivé zarovnání vzorku a vytvoření hladkého a rovného povrchu
- Vložení vzorku do goniometru

Poté, co je vzorek připraven a vložen do difraktometru, probíhá jeho obsluha přes počítač. Obvykle lze vložit více různých vzorků a nastavit program tak, že celé měření proběhne automaticky bez nutnosti přítomnosti operátora, což je výhodné, protože měření jednoho vzorku může trvat i několik desítek minut.

[32,33,34,35]

### **Rietveldova analýza**

V roce 1967 publikoval H. M. Rietveld matematický postup jak z práškových difrakčních dat extrahovat informace o struktuře látky, čímž významně ovlivnil rentgenovou strukturní analýzu. V současné době je jeho metoda jednou z nejpoužívanějších metod studia reálné krystalové struktury v práškové strukturní analýze[36,37].

Rietveldova metoda se používá při řešení krystalové struktury, určování mřížkových parametrů, pozic atomů, obsazenosti mřížkových poloh a na kvantitativní fázovou analýzu. Princip metody zjednodušeně spočívá v měření kvantity jednotlivých fází ve vzorku, avšak je nutné předem znát přibližnou strukturu přítomných fází (minimálně zastoupení prvků nejlépe z předem provedené prvkové analýzy). Program pro Rietveldovu metodu přesně porovnává ideální strukturu s měřeným vzorkem.

Rietveldova metoda je z matematického hlediska metoda nejmenších čtverců, kde se měřený difraktogram co nejlépe “nařizuje” difraktogramem vypočítaným. Podmínkou použití Rietveldovi analýzy je, že difrakční záznam musí být v digitalizované formě. Počet kroků v difrakčním záznamu se pohybuje v tisících. Algoritmus pomocí metody nejmenších čtverců je v tomto případě nejlepším postupem, protože bere do úvahy všechny tyto kroky současně[38,39].

Rietveldova metoda neumožňuje vyřešit strukturu látky bez potřebných informací o krystalické struktuře zkoumané látky. Rietveldova metoda slouží k upřesnění zvoleného strukturního modelu, ne k určení struktury dané látky[40].

Mezi nejpoužívanější programy určené k upřesňování krystalových struktur patří

- PDXL
- FullProf s grafickým rozhraním WinPlotR
- GSAS s grafickým rozhraním ExpGUI [37]

## 5.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací (nebo také rastrovací) elektronová mikroskopie nám umožňuje optické pozorování vzorku při velmi velkém zvětšení a to až daleko za limitem optické mikroskopie. Díky této metodě můžeme pozorovat práškové krystaly, které jsou jinak pro lidské oko nezaznamatelné. Poskytuje nám informace o tvaru krystalů, lze vyčíst i jejich rozměry (pouze ale ve dvou rozměrech) a po uplatnění podobných mechanismů vzniku rentgenového záření, podobně jako u rentgenové krystalografie, můžeme na pozorovaném vzorku provést prvkovou analýzu. Oproti XRD, která je s využitím materiálové databáze schopná určit konkrétní materiál, je prvková analýza limitovaná pouze na výskyt jednotlivých prvků v místě analýzy. Výhodou oproti XRD je zase to, že je možné analyzovat i amorfní materiály a navíc nám poskytuje i obrazovou informaci o zkoumaném vzorku. Při výzkumu baterií může být skenovací elektronová mikroskopie použita ke zkoumání mikroskopických struktur nebo defektů na komponentách článku, které vznikají vlivem činnosti článku nebo působením podmínek uvnitř článku. V této práci je metoda použita ke zkoumání krystalů oxidu zinečnatého, precipitovaných z přesycených roztoků.

### Parametry mikroskopu Tescan Vega3 (Obr. 14) na ústavu elektrotechnologie (UETE)

Princip emise – Termoemisní katoda

Materiál katody – Wolfram

Urychlovací napětí – 200 V - 30 kV

Rozlišení – 3 nm při 30 keV, 8 nm při 3 keV

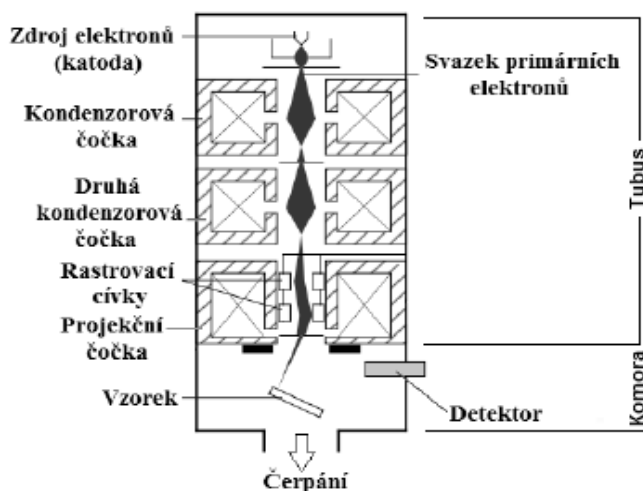
Zvětšení – 3x - 1 000 000x



Obr. 14 - Skenovací elektronový mikroskop Tescan Vega3 používaný na UETE FEKT VUT

## Princip

Rastrovací elektronový mikroskop je principiálně zobrazen na Obr. 15. Skládá se z tubusu a komory.



Obr. 15 - Principiální schéma skenovacího elektronového mikroskopu

V horní části tubusu se nachází zdroj primárních elektronů tzv. katoda. Katoda je umístěna ve Wehneltově válci, který slouží k zaostřování svazku do prvního křižistě. Poté primární elektrony dopadají na anodu, která má tvar dutého válce. Rozdíl potenciálu vznikající mezi anodou a katodou zapříčiní urychlení elektronů, proto je označován jako urychlovací napětí.

Dále svazek primárních elektronů prochází soustavou kondenzorových čoček a clon. Kondenzorové čočky soustřeďují svazek primárních elektronů tak, aby paprsek dopadající na povrch vzorku měl co nejmenší průměr stopy. Clony slouží k odstínění části svazku primárních elektronů s velkou rozbíhavostí. Konečnou šířku primárního svazku definuje finální aperturní clona. Na konci tubusu je umístěna objektivová čočka, která obsahuje systém vychylovacích cívek a stigmátor. Vychylovací cívky slouží k rastrování svazku PE po povrchu vzorku a stigmátor koriguje vady čoček (astigmatickou vadu).

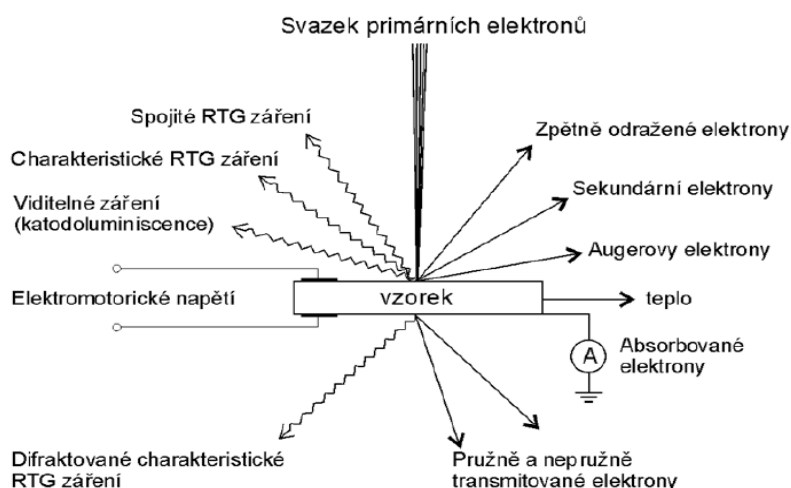
V komoře je pak umístěn vzorek s detektory. Urychlený svazek primárních elektronů dopadající na povrch vzorku interaguje se vzorkem. Při interakci primárních elektronů se vzorkem dojde ke vzniku několika signálů, které jsou zaznamenány detektory. Schéma emitovaných signálů ze vzorku je znázorněné na Obr. 16. Z uvedených signálů se nejvíce využívají sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony a charakteristické rentgenové záření.



**Sekundární elektrony (SE)** – Vznikají srážkou primárního elektronu s elektronovým obalem atomu vzorku. Při srážce předá primární elektron část své energie elektronu atomu vzorku, čímž dojde k emisi elektronu. Opustí-li emitovaný elektron vzorek, označujeme jej jako sekundární elektron. Takto emitovaný elektron má velmi malou kinetickou energii. Proto jsou sekundární elektrony emitované pouze z velmi tenké povrchové vrstvy vzorku (10 nm). Sekundární elektrony jsou využívány při studiu povrchové topografie. To proto, že sekundární elektrony jsou nejvíce emitovány na hranách a naopak u rovin je emise minimální.

**Zpětně odražené elektrony (BSE)** – Jedná se vlastně o primární elektrony, které interagovaly se vzorkem a zároveň byly srážkami natolik vychýleny, že emitovaly zpět do prostoru mimo vzorek. Emise zpětně odražených elektronů je závislá na atomovém čísle materiálu. U materiálů s vyšším atomovým číslem dochází k větší emisi zpětně odražených elektronů než u materiálů s nižším atomovým číslem. Z toho důvodu lze zpětně odražené elektrony využít k mapování materiálového kontrastu

**Charakteristické rentgenové záření** – Při přechodu elektronu z vyšší energetické hladiny na nižší hladinu, dojde k vyzáření přebytečné energie ve formě charakteristického záření. Tato vyzářená energie je rovna rozdílu vazebné energie na hladinách, mezi kterými došlo k přechodu elektronu. Každý prvek má specifickou energii, která se vyzáří na jeho hladinách. Proto je možné charakteristické RTG využívat pro prvkovou analýzu.



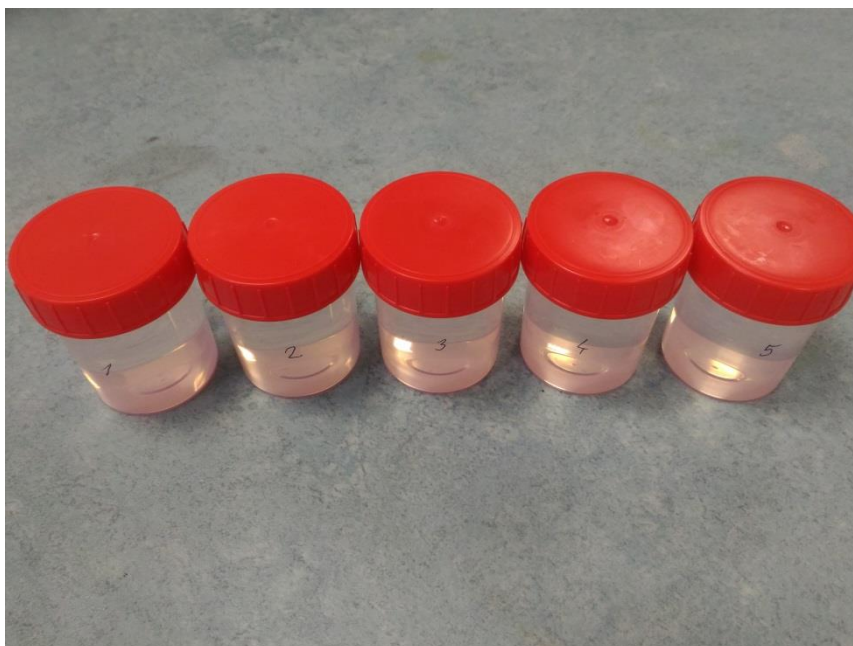
Obr. 16 - Signály uvolňované vlivem dopadu svazku primárních elektronů na vzorek

## 6. Experimentální část

Experimentální část projektu byla realizována v laboratořích ústavu elektrotechnologie fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií vysokého učení technického v Brně. Kapitola se skládá z několika podkapitol, ve kterých jsou detailně popsány provedené experimenty, jejich příprava a vyhodnocení. Celá experimentální část začala přípravou supersaturovaného roztoku. Tento byl po dobu několika týdnů sledován pomocí chelatometrické titrace, čímž byla zjišťována změna přesycené koncentrace rozpuštěného oxidu zinečnatého. Ze supersaturovaného roztoku byly odebírány vzniklé krystaly oxidu zinečnatého, které byly podrobeny analýze pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a rentgenové difrakční analýze. Za účelem zkvalitnění a zjednodušení rentgenové difrakční analýzy precipitátů byla navržena a ověřena cela pro in-situ analýzu. Očekává se, že s pomocí navržené cely bude možné provádět rentgenovou difrakční analýzu bez procesu separace a to i v raných fázích dekompozice supersaturovaného roztoku, kdy je separace precipitátů velmi obtížná.

### 6.1 Analýza dekompozice supersaturovaného roztoku

Předmětem zkoumání byly práškové krystaly oxidu zinečnatého (ZnO), vytvořené precipitací z přesyceného roztoku hydroxidu draselného (KOH). Přesycený, tzv. SZS elektrolyt (z angl. Supersaturated Zincate Solution) byl připraven chemickou cestou rozpouštěním ZnO při zvýšené teplotě. Celkem bylo připraveno 500 ml elektrolytu, který byl rozdělen do pěti nádob po 100 ml (Obr. 17). V průběhu experimentální části byla na vzorcích dvakrát týdně prováděna titrace, za účelem zjištění změny koncentrace rozpuštěného oxidu zinečnatého a každý týden byly odseparovány krystaly z jednoho vzorku, které byly následně zkoumány pomocí výše zmíněné metody XRD a na skenovacím elektronovém mikroskopu. Z dat získaných pomocí XRD byla provedena Rietveldova analýza každého vzorku za účelem zjištění, rozměrů a tvaru elementární krystalové buňky, přednostní orientace růstu krystalů a velikosti krystalitů. Snímky pořízené na skenovacím elektronovém mikroskopu pak sloužily ke změření rozměrů krystalitů pomocí programu ImageJ2, za účelem vytvoření grafu distribuce velikostí krystalitů v každém vzorku.



Obr. 17 - Přesycení roztok oxidu zinečnatého rozdělený do 100ml nádob

### 6.1.1 Příprava přesyceného roztoku

Pro účely experimentu byl připraven supersaturovaný roztok, který ve výsledku obsahoval koncentraci 6 mol/l hydroxidu draselného a množství oxidu zinečnatého vyšší než je jeho rovnovážná koncentrace v 6 mol/l roztoku hydroxidu draselného. Hydroxid draselný má molární hmotnost 56,11 mol/l. Pro vytvoření 500 ml 6M roztoku tedy bylo potřeba 168,33 g hydroxidu draselného podle vztahu (12). Rovnovážná koncentrace oxidu zinečnatého v 6 mol/l roztoku je 29,9 g/l [7]. Pro účely studia růstu krystalů oxidu zinečnatého byl roztok přesycen o 0,9 mol/l oxidu zinečnatého. Celkově tedy bylo pro přesycení použito 51,57 g oxidu zinečnatého podle vztahu (13). Výše zmíněná množství látek byla rozpouštěna za stálého míchání v nižším množství destilované vody, než byl požadovaný konečný objem a při teplotě asi 150 °C. To proto, že rozpustnost ZnO roste s vyšší koncentrací hydroxylových iontů (koncentrací hydroxidu) a s rostoucí teplotou. Proto byl ZnO přidán do silně koncentrovaného Hydroxidu a rozpuštěn při vysoké teplotě a následně po rozpuštění rozředěn na požadovaný přesycený roztok.

$$\frac{M_{mKOH} * 6}{\frac{1}{V}} = \frac{56,11 * 6}{2} = 168,33 \text{ g} \quad (12)$$

Kde  $M_{mKOH}$  je molární hmotnost hydroxidu draselného a  $V$  je objem vytvářeného roztoku.

$$\frac{29,9 + M_{mZnO} * 0,9}{2} = \frac{29,9 + 81,38 * 0,9}{2} = 51,57 \text{ g} \quad (13)$$

Kde  $M_{mZnO}$  je molární hmotnost oxidu zinečnatého.

Samotná příprava roztoku neproběhla úplně hladce. Úspěch byl zaznamenán až při třetím pokusu. Při prvním pokusu bylo k rozpuštění KOH a ZnO použito příliš mnoho vody, takže celý roztok byl přiveden k varu dříve, než se rozpustil všechen ZnO a při druhém pokusu byla použita baňka z nevhodného skla, takže při ochlazování roztoku praskla. Proces rozpouštění oxidu zinečnatého v objemu KOH je zobrazen na Obr. 18



**Obr. 18 - Postupné rozpouštění ZnO v roztoku KOH**

Po úplném rozpuštění ZnO byl vzniklý roztok naředěn další destilovanou vodou tak, aby jeho množství bylo při pokojové teplotě 500 ml a poté byl rozdělen do 100ml nádob a tyto vzorky umístěny do klimatické komory, kde byly temperovány při konstantní teplotě 30 °C (Obr. 19).



Obr. 19 - Vzorky umístěné v temperovací komoře

### 6.1.2 Separace krystalů

Krystaly ZnO byly separovány vždy přibližně po 168 hodinách (7 dnech) v pořadí:

1. Vzorek 1 (167 h)
2. Vzorek 2 (306 h)
3. Vzorek 3 (404 h)
4. Vzorek 4 (572 h)
5. Vzorek 5 (737 h)

Separace probíhala následujícím způsobem. Z nádoby se vzorkem byl vylit všechno roztok KOH s rozpuštěným ZnO. Vrstva práškových krystalů byla přemístěna do zkumavky, která byla doplněna destilovanou vodou a krystaly v ní rozmíchány. Zkumavka byla poté vložena do odstředivky, aby došlo k separaci krystalů od kapaliny a kapalina znovu vylita. Tento postup byl opakován, dokud pH v kapalině nebylo neutrální. Po dosažení neutrálního pH byly krystaly přemístěny do petriho misky a v ní vloženy do klimatické komory, kde byly sušeny při 60 °C. Vysušené krystaly pak byly přemístěny do skleněné lahvičky. Tento postup byl použit pro všechny vzorky.

Zároveň bylo experimentováno s metodou separace krystalů pomocí filtru. Tato metoda se však ukázala jako komplikovanější a neposkytla nijak výrazně odlišné výsledky. Proto byla shledána neefektivní a dále se uplatňovala separace pomocí odstředivky.

### 6.1.3 Sledování koncentrace ZnO metodou chelatometrické titrace

Titrace je laboratorní metoda kvantitativní analýzy, která umožňuje stanovit neznámou koncentraci známého objemu vzorku (titru) změřením objemu titračního standardu (o známé koncentraci), který jsme spotřebovali, aby zkoumaná látka beze zbytku zreagovala (tzv. bod ekvivalence). Aby se jednoznačně a přesně zjistilo, kdy nastal bod ekvivalence, přidává se do titrovaného roztoku tzv. indikátor. Ten po dosažení bodu ekvivalence mění barvu a v tu chvíli je zaznamenáno použité množství titračního standardu. K vypočítání koncentrace zkoumané látky byl použit vztah (14). Jako titr bylo v našem případě použito 50  $\mu\text{l}$  připravených přesycených roztoků v různých časech dekompozice, jako titrační standart 0,01 mol/l chelaton 3 a jako indikátor eriochrom-čern.

#### Postup titrace:

- 1) Do nádobky odpipetujeme 50  $\mu\text{l}$  měřeného vzorku.
- 2) Do nádobky přidáme 345  $\mu\text{l}$  6 mol/l KOH (proto, aby při procesu naředění nedošlo ke sražení rozpuštěného ZnO nad rovnovážnou koncentrací)
- 3) Odebraný vzorek naředíme cca. 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  a přelijeme do titrační baňky
- 4) Znovu do nádobky nalijeme cca. 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , kterými opláchneme stěny nádobky a nalijeme do titrační baňky
- 5) Do baňky přidáme 2700  $\mu\text{l}$  1 mol/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – pro upravení pH
- 6) Přidáme eriochromovou čern T (tzv. na špičku nože)
- 7) Titrujeme do bodu ekvivalence roztokem 0,01 mol/l chelatonu (z fialové na modrou barvu jak je vidět na Obr. 20)

Při titraci je nutné dávat pozor na bubliny v byretě, na rozstřík chelatonu na stěnách titrační nádoby, a po dosažení bodu ekvivalence čekat 1 min zda se nevrátí roztok zpět na fialovou. Koncentraci pak vypočítáme ze vztahu:

$$\frac{V_{std}}{V_{titr}} * C_{chel} * M_{mZnO} = C_{ZnO} \quad (14)$$

Kde  $V_{std}$  je změřený objem titračního standardu ( $\mu\text{l}$ ),  $V_{titr}$  je použitý objem titru (50  $\mu\text{l}$ ),  $C_{chel}$  je koncentrace chelatonu (0,01 mol/l),  $M_{mZnO}$  je molární hmotnost oxidu zinečnatého (81,38 g/mol) a  $C_{ZnO}$  výsledná koncentrace oxidu zinečnatého (g/l).





Obr. 20 - Změna barvy indikátoru během titrace; Vlevo - před dosažením bodu ekvivalence, uprostřed - v bodě ekvivalence, vpravo - po dosažení bodu ekvivalence

V tabulce (Tabulka 1) jsou uvedena množství potřebného 0,01 mol/l roztoku chelatonu k dosažení bodu ekvivalence pro jednotlivé měřené vzorky v různých časech dekompozice a z jejich průměru pomocí vztahu (14) vypočítána koncentrace ZnO pro různá množství přesyceného roztoku. Zeleně označená políčka jsou v časech, kdy byly separovány krystaly daného vzorku. Příklad výpočtu pro čas 0:

$$C_{ZnO} = \frac{V_{std}}{V_{titr}} * C_{chel} * M_{mZnO} = \frac{6285}{50} * 0,01 * 81,38 = 102,29 \text{ g/l}$$

$$C_{ZnO-szs} = \frac{C_{ZnO} - C_{sat}}{M_m} = \frac{102,29 - 29,9}{81,38} = 0,89 \text{ mol/l}$$

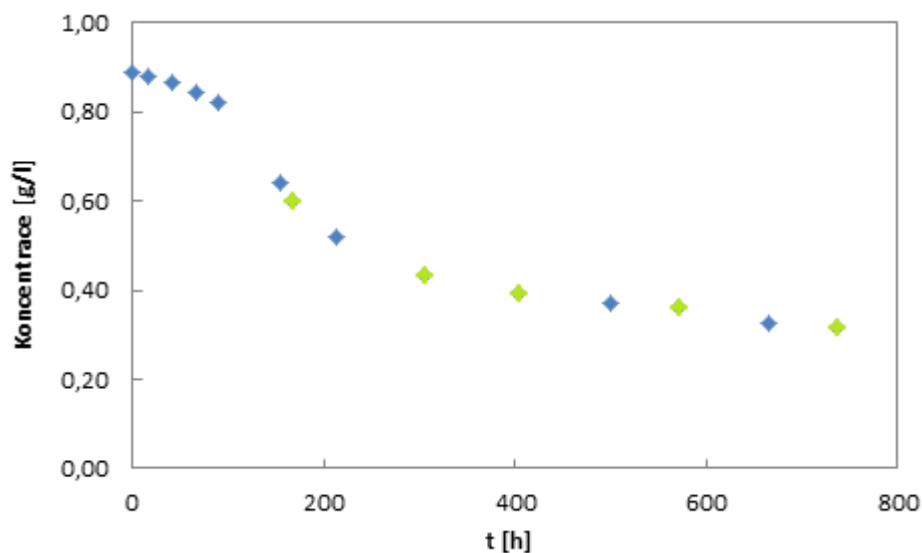
kde  $C_{ZnO-szs}$  je přesycená koncentrace oxidu zinečnatého v mol/l,  $C_{sat}$  je rovnovážná koncentrace oxidu zinečnatého v použitém roztoku KOH (29,9 g/l) a  $M_m$  je molární hmotnost oxidu zinečnatého.

Tabulka 1 - Tabulka změřených objemů chelatonu při titraci a vypočítané hodnoty koncentrací ZnO

Čas [h]	0	17	41	66	90	155	167	213	306	404	500	572	665	737
Vzorek 1 [μl]	6250	6300	6210	6120	5950	5075	4648	4425						
Vzorek 2 [μl]	6280	6185	6180	6080	5930	5090	4785	4425	4020					
Vzorek 3 [μl]	6290	6125	6175	6125	5960	5010	4952	4410	3990	3800				
Vzorek 4 [μl]	6300	6350	6125	5980	5860	5070	4851	4435	3985	3850	3725	3699		
Vzorek 5 [μl]	6320	6275	6175	6050	5990	5040	4802	4430	4010	3775	3672	3582	3465	3420
Průměr [μl]	6288	6234	6164	6059	5935	5053	4848	4425	4001	3808	3699	3641	3465	3420
$C_{ZnO}$ [g/l]	102,34	101,46	100,32	98,61	96,60	82,23	78,90	72,02	65,12	61,98	60,20	59,25	56,40	55,66
$C_{ZnO-szs}$ [g/l]	72,44	71,56	70,42	68,71	66,70	52,33	49,00	42,12	35,22	32,08	30,30	29,35	26,50	25,76
$C_{ZnO-szs}$ [mol/l]	0,89	0,88	0,87	0,84	0,82	0,64	0,60	0,52	0,43	0,39	0,37	0,36	0,33	0,32

Koncentrace ZnO s časem logicky klesá, což potvrzuje tabulka i graf naměřených výsledků. Z nich lze vidět, že za 737 hodin klesla koncentrace ZnO o téměř 46 %. Ke konci experimentu koncentrace klesala výrazně pomaleji, což je v souladu jak s teoretickým předpokladem, tak i s výsledky dosaženými v dalších částech experimentu. Pokles koncentrace je způsoben precipitací krystalů ZnO, které budou předmětem zkoumání v dalších částech experimentu. Jak už bylo řečeno, tyto krystaly byly v různých časech postupně separovány. Konkrétní časy separace konkrétního vzorku jsou v tabulce 1 i v grafu naměřených hodnot vyznačeny zeleně.

K odhadu průběhu koncentrace lze využít teoretické znalosti z kapitoly 3.3. Při tom je potřeba brát v úvahu jak míru přesycení našeho roztoku ( $C_{\text{rovnovážná}} + 0,9 \text{ mol/l}$ ) oxidem zinečnatým, tak koncentraci použitého roztoku KOH (6 mol/l). Grafy popisující tyto vlivy jsou uvedeny v kapitole 3.3 (Obr. 6 a Obr. 9). Z nich lze usoudit, že proces dekompozice začne díky použití koncentrace KOH 6 mol/l už po několika desítkách hodin a vlivem přesycení o 0,9 mol/l bude proces dekompozice výrazně zpomalen mezi hodnotami přesycení 0,4 - 0,2 mol/l. Změřený průběh dekompozice je zřejmý z následujícího grafu (Obr. 21) a potvrzuje stanovenou hypotézu. Zeleně jsou označeny body, kdy došlo k separaci precipitátu.

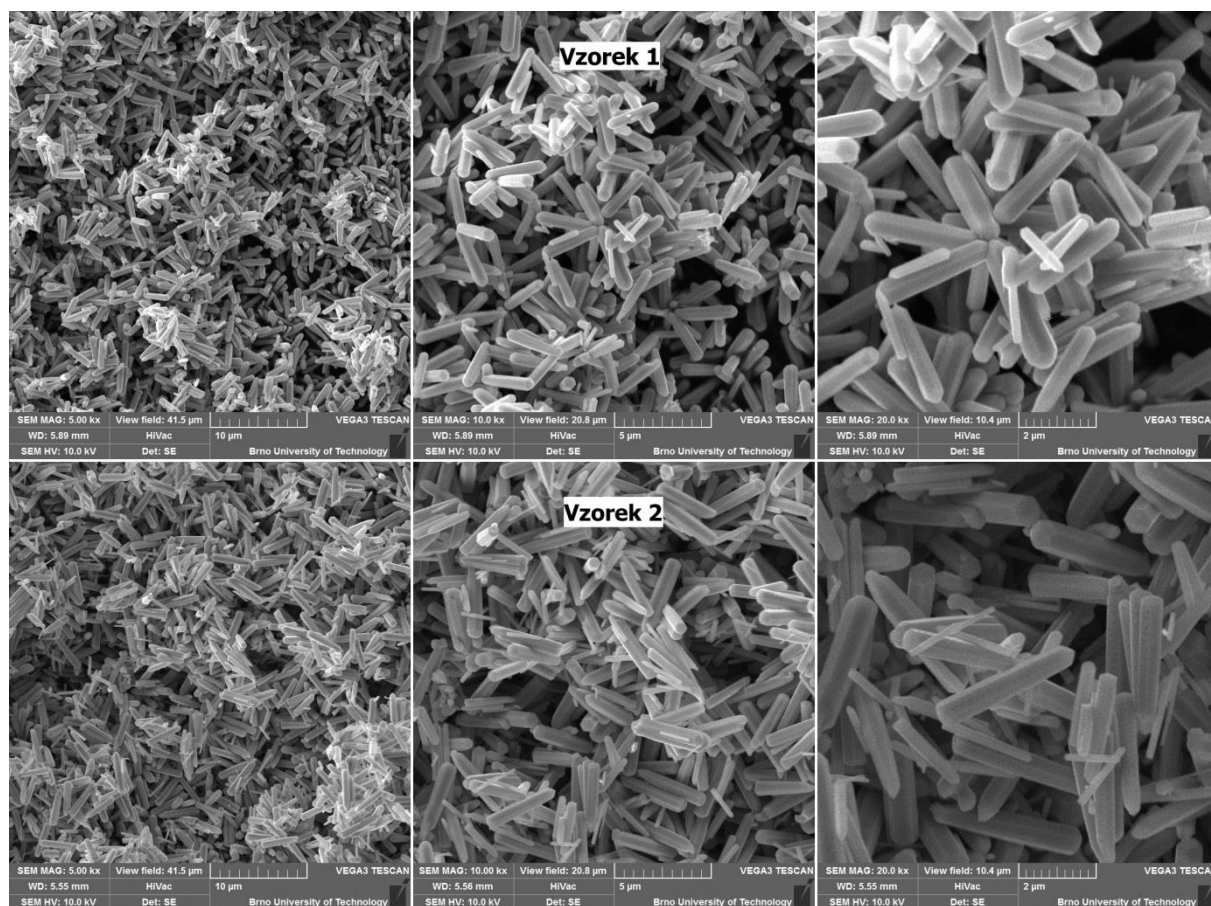


Obr. 21 - Graf změny přesycené koncentrace ZnO ve sledovaném roztoku

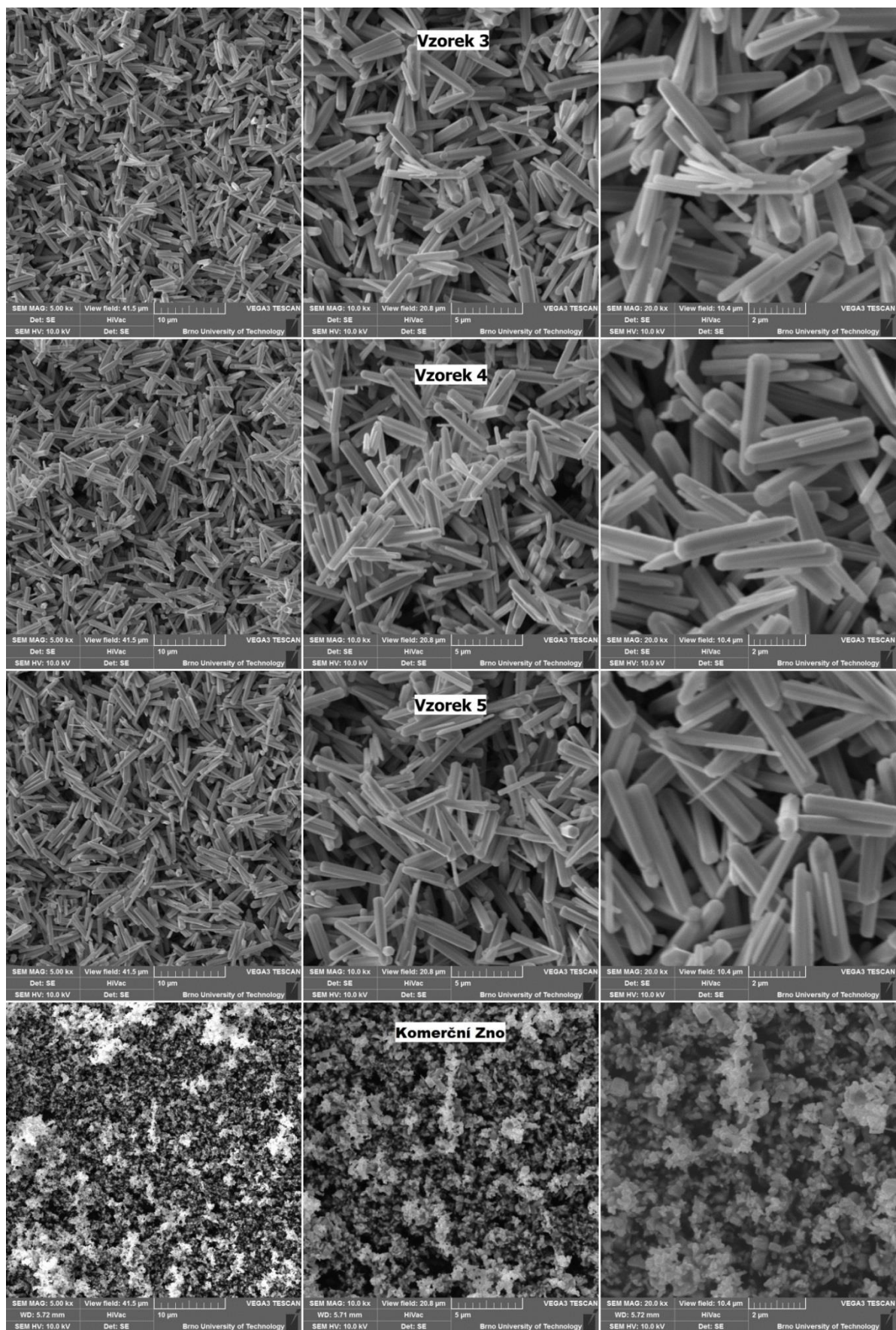


### 6.1.4 Skenovací elektronový mikroskop

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega3 byly pořízeny snímky všech vytvořených vzorků a navíc ještě i komerčně distribuovaného ZnO, který byl použit při přípravě přesycených roztoků. Snímky jsou pořízeny při zvětšení 5000 $\times$ , 10000 $\times$  a 20000 $\times$  (Obr. 22 a Obr. 23). Snímky jsou seřazené chronologicky podle toho, kdy probíhala separace krystalů a na posledních snímcích je komerčně distribuovaný ZnO.



Obr. 22 - Snímky krystalů vzorku 1 a 2 při zvětšení 5000 $\times$  (vlevo), 10 000 $\times$  (uprostřed) a 20 000 $\times$  (vpravo)



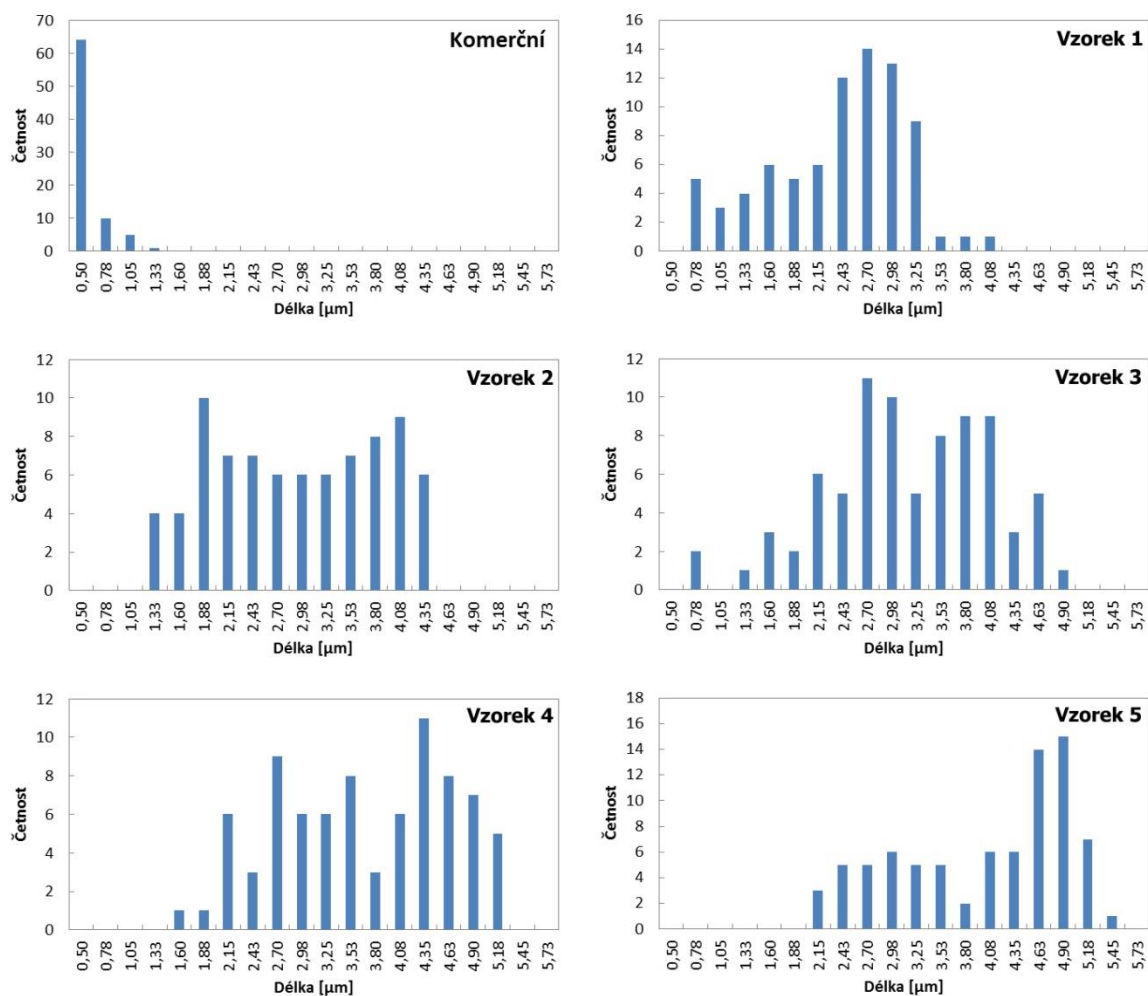
Obr. 23 - Snímky krystalů vzorku 3, 4, 5 a komerčního ZnO při zvětšení 5000 $\times$  (vlevo), 10 000 $\times$  (uprostřed) a 20 000 $\times$  (vpravo)

Ze snímků (Obr. 22 a Obr. 23) připravených vzorků krystalů je patrné, že tyto krystaly mají tvar šestiúhelníku a rostou do délky, což je potvrzeno i při XRD analýze v kapitole 6.5. Dále je ze snímků patrný vývoj velikostí krystalů a to jak jejich délek, tak i šířek. Při bližším zkoumání vzorků separovaných v pozdějších fázích dekompozice si můžeme všimnout přítomnosti dlouhých, ale velmi tenkých krystalků. U těchto krystalků však v případě pokračující dekompozice pravděpodobně dochází k jejich opětovnému rozpuštění vlivem procesu zvaného Ostwaldovo zrání (díky vyšší rozpustnosti malých krystalů) a přeskupení na větší krystaly. Z toho vyplývá, že k tvorbě těchto krystalů dochází, ale jejich přítomnost není ani v tomto případě stálá.

Snímky byly pořízeny za použití vakua v komoře mikroskopu při urychlovacím napětí 10 kV. Byly získány v režimu SE, teda snímáním sekundárních elektronů, které, jak bylo popsáno v kapitole 5.3, poskytují především informaci o topografii povrchu. Velmi světlá místa na snímcích mohou být způsobena nabíjením daného místa (částice) vzorku, vlivem dopadu primárních elektronů.

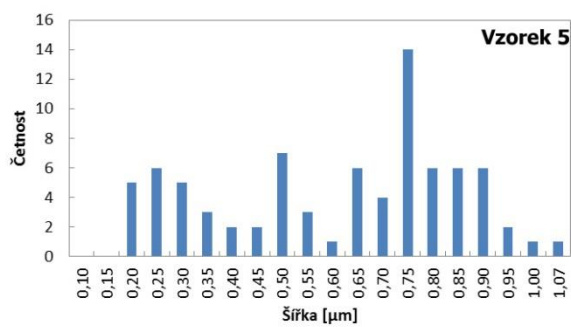
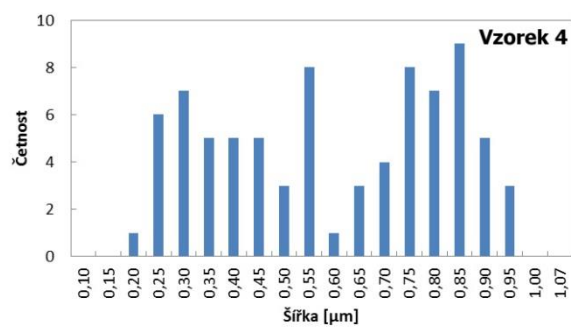
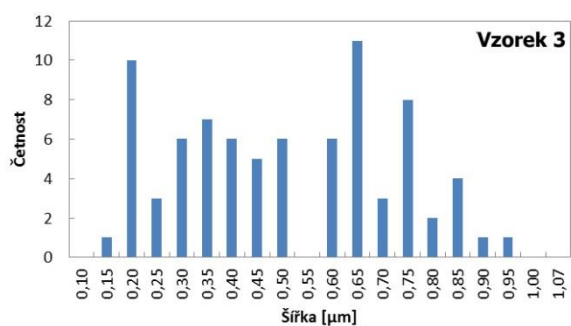
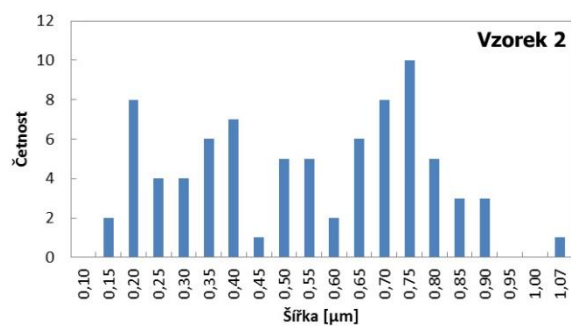
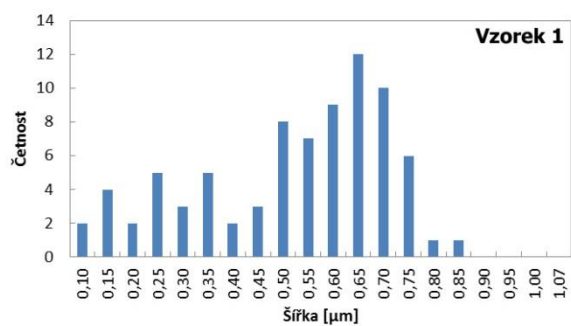
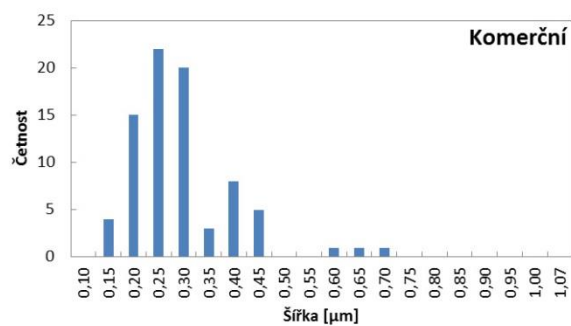
Ze snímků pořízených při zvětšení 10 000× bylo pro každý vzorek vybráno 80 částic, kterým byla změřena délka a šířka pomocí programu ImageJ. Všechny získané hodnoty byly rozčleněny do histogramů. Komerčně distribuovaný ZnO je zde zařazen za účelem srovnání s precipitovanými krystaly.

Z histogramů je patrné, jak se s dobou precipitace krystaly zvětšují. Změna velikosti je nejznatelnější při porovnání histogramů délek vzorku 1 a 5 (Obr. 22 a Obr. 23). Srovnáme-li snímky vzorku 3, 4 a 5 (Obr. 23), můžeme si všimnout, že již nedochází k tak patrnému zvětšování částic, což je v souladu s daty získanými titrací, kdy už v době odběru vzorku 5 (404 hodin) klesá koncentrace oxidu zinečnatého v roztoku velmi pomalu. Při srovnání histogramů délek vzorků s histogramem komerčně vyráběného ZnO (Obr. 24) je vidět, že už po týdnu dekompozice jsou vytvořené krystaly až 3× delší, než tomu bylo z počátku u komerčního ZnO. Na histogramech četností šířek (Obr. 25) už změna tolik patrná není. To je způsobeno jednak právě přítomností dlouhých, ale velmi tenkých krystalků, kterých později odebírané vzorky obsahují mnoho, ale které by se časem, vlivem procesu Ostwaldova zrání, znovu rozpustily a dále pak přednostní orientací krystalů, které je pomocí Rietveldovi analýzy v kapitole 6.1.5 zjištěna (001) podle Millerových indexů, což předurčuje primární růst do délky. V pozdějších fázích precipitace už není tolik patrná ani změna poměru délek a šířek krystalů, což je patrné z obrázku (Obr. 26) a také z Rietveldovi analýzy, což je detailněji popsáno v kapitole 6.1.5

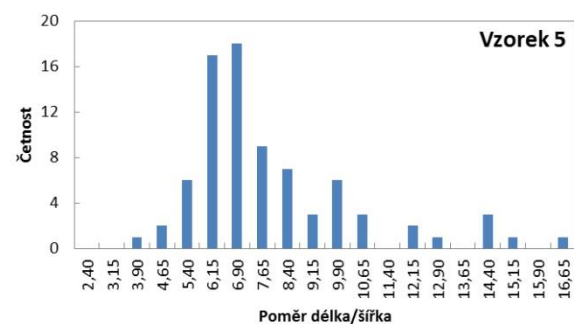
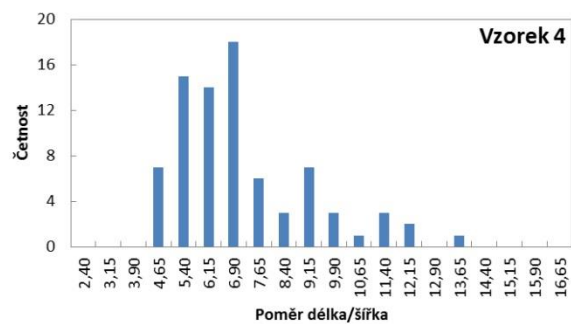
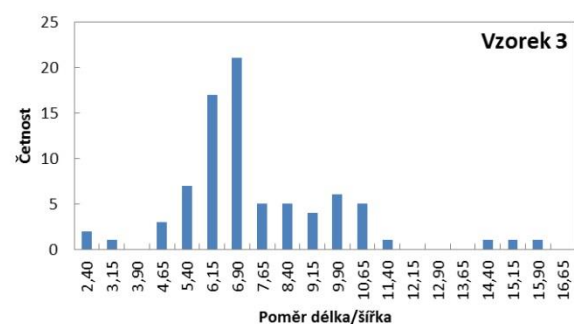
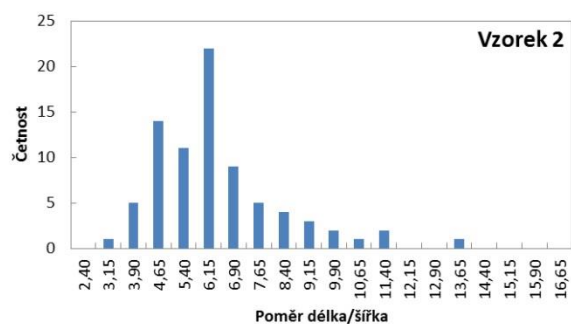
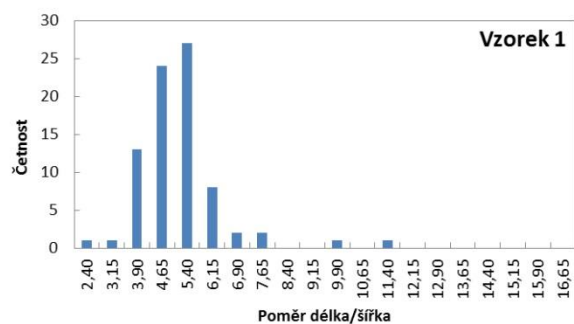
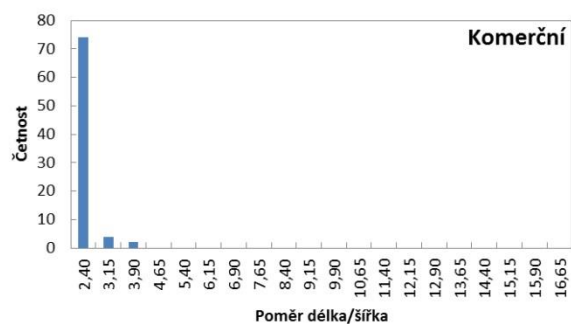


Obr. 24 - Histogramy četností délek jednotlivých vzorků získaných krystalů





Obr. 25 - Histogramy četností šířek jednotlivých vzorků získaných krystalů



Obr. 26 - Histogramy četností poměrů délek a šířek jednotlivých vzorků získaných krystalů

### 6.1.5 Rentgenová difrakční analýza

Pro účely rentgenové difrakční analýzy byl použit goniometr Rigaku MiniFlex 600 (Obr. 27). Měření proběhlo na všech separovaných vzorcích a na komerčně distribuovaném ZnO.



Obr. 27 - Goniometr Rigaku MiniFlex 600

K měření byly použity kovové (Al) holdery, protože tyto je možné umístit do speciálního držáku na více vzorků. Tento šesti poziční automatický podavač vzorků umožňuje automatickou výměnu analyzovaných vzorků (Obr. 28), čímž odpadá nutnost po každém měření, které trvalo přibližně dvě hodiny, měnit vzorek a spouštět měření znovu.



Obr. 28 - Holdery se vzorky umístěné v podavači goniometru

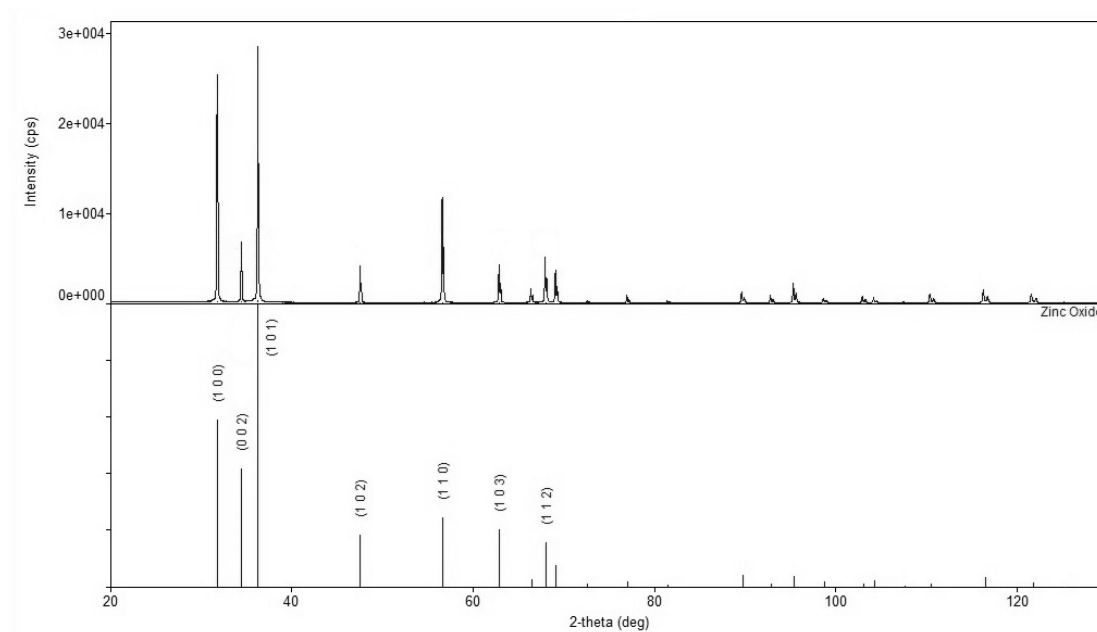
Jak bylo řečeno v kapitole 5.2, výstupem rentgenové difraktometrie je tzv. difraktogram. Difraktogramy jednotlivých vzorků byly rekonstruovány v programu MS Excel z dat získaných měření (Obr. 30). V difraktogramu můžeme vidět několik lokálních maxim, které charakterizují krystalové roviny měřeného materiálu. Na Obr. 29 je difraktogram vzorku 4 z programu PDXL, který slouží pro Rietveldovi analýzy. Kromě lokálních maxim si můžeme všimnout i Millerových indexů označujících krystalografické roviny, které jsou charakterizovány jednotlivými peaky. Tyto peaky charakterizují u všech vzorků ty stejné roviny. Pro naše účely jsou nejdůležitější první tři peaky. Jak je uvedeno na Obr. 29, tyto peaky charakterizují krystalové roviny (100), (002) resp. (001) a (101). Z těchto tří uvedených má nejnižší intenzitu peak charakterizující rovinu (001), kterou lze díky tomu považovat za přednostní orientaci krystalů v daného vzorku. To proto, že při analýze jsou krystaly zarovnány v holderu způsobem, který má za následek, že většina krystalů vzorku je během analýzy tzv. “naležato“. To je zřejmé i ze snímků pořízených pomocí elektronového mikroskopu v kapitole 6.1.4. Tento způsob natočení krystalů má za následek nízkou odezvu dané roviny.

Při bližším zkoumání peaků roviny (001) na Obr. 30 si lze všimnout, že se tyto peaky u jednotlivých vzorků zmenšují. To může být způsobeno hlavně větším uplatněním přednostní orientace, ale také tím, že u menších krystalů je větší pravděpodobnost, že bude více krystalů během analýzy v holderu umístěno tzv. “nastojato“, což může zvýšit odezvu dané krystalové roviny. Difraktogram komerčně distribuovaného ZnO je zde uveden pro srovnání s vytvořenými krystaly. Zde je patrné odlišné rozložení přednostních krystalových rovin, což je zase zřejmé i ze snímků pořízených pomocí elektronového mikroskopu v kapitole 6.1.4, na kterých má ZnO tvar drobných šupinek a vytvořené krystaly tvarem ani vzdáleně nepřipomíná.

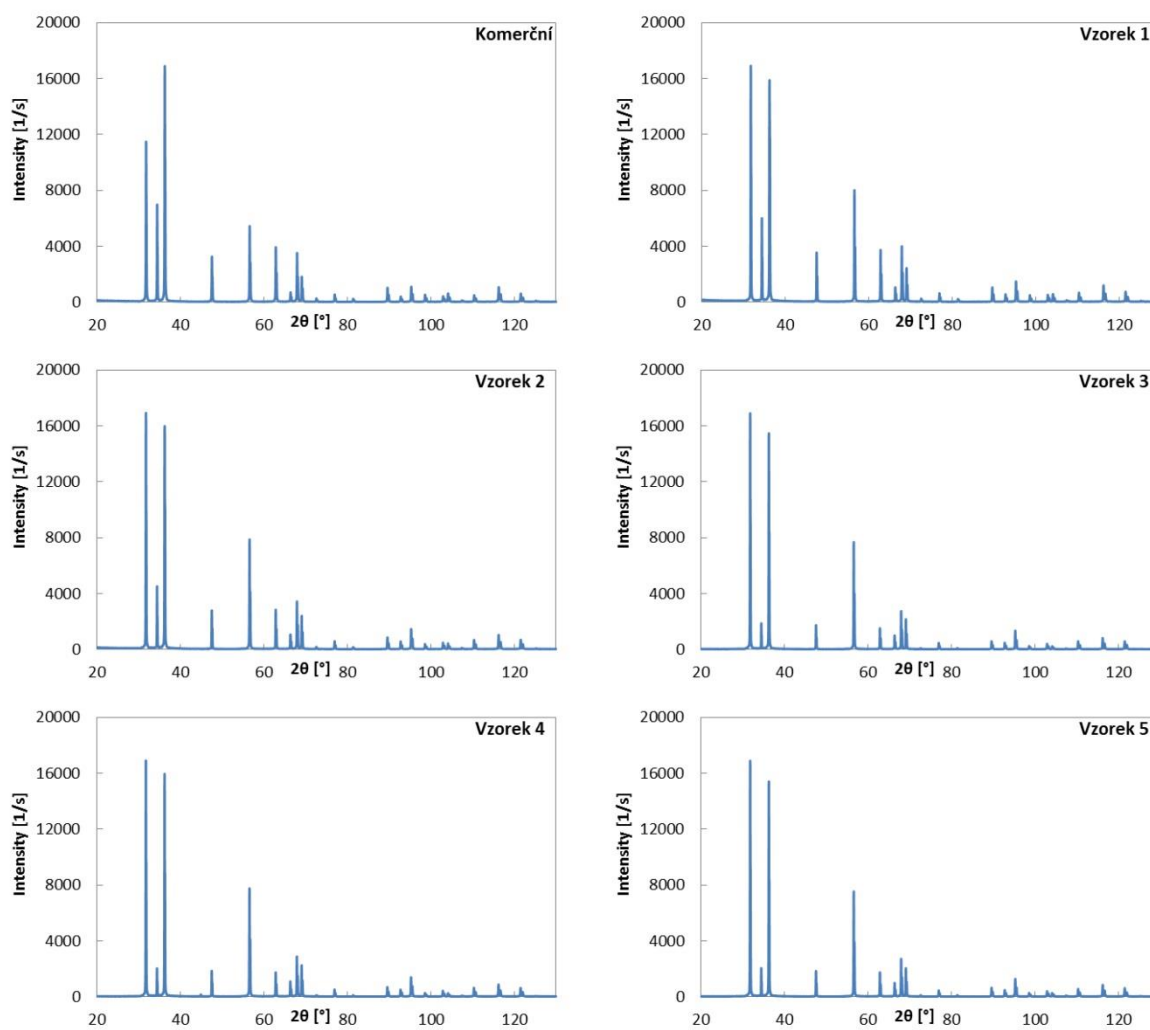
#### **Parametry analýzy:**

- Rozsah: 20° - 130°
- Rychlost: 2°/min
- Krok: 0,01°
- DS 0,1
- IHS 10
- Filtr: K-beta(x2)





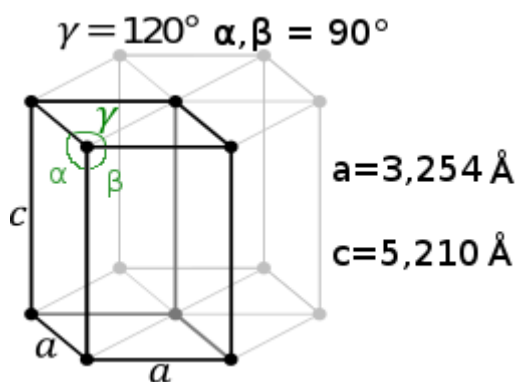
Obr. 29 - Difraktogram vzorku 4 jako výstup z programu PDXL



Obr. 30 - Difraktogramy analyzovaných vzorků

Z naměřených difraktogramů byly dále pomocí programu PDXL provedeny Rietveldovy analýzy vytvořených krystalů i komerčně distribuovaného oxidu zinečnatého a to za účelem zjištění tvaru a rozměrů elementární buňky oxidu zinečnatého, míry uplatnění přednostní orientace u vytvořených krystalů a jejich velikosti.

Rietveldova analýza ukázala, že v případě ZnO se jedná o šesterečnou krystalografickou strukturu (což potvrzují i snímky ze SEM) a patří do prostorové skupiny 186:P63. Přednostní krystalografická orientace krystalu je podle Millerových indexů (001), což je také patrné z naměřených difraktogramů i snímků pořízených pomocí SEM, protože krystaly rostou do délky, tzn. právě ve směru (001). Tvar a rozměry elementární buňky určené analýzou jsou na Obr. 31. Rozměry jsou udané v Angstromech ( $10^{-10}$  m).



Obr. 31 - Tvar a rozměry elementární buňky oxidu zinečnatého

Dále byla pomocí Rietveldovy analýzy učena míra uplatnění přednostní orientace krystalů. To udává hodnota March coefficient v tabulce (Tabulka 2). Čím je tato hodnota bližší k 1, tím méně je přednostní orientace uplatněna. Lze si všimnout, že pro později odebrané vzorky je March coefficient větší, ale u vzorků odebraných v nejpozdějších fázích dekompozice už k žádným výrazným změnám nedochází. To je zřejmé i histogramů četností poměrů délek ku šířkám uvedených v kapitole 6.1.4.  $R_{WP}$  faktor udává chybu nafitování matematické funkce na změřený difraktogram. Obecně se  $R_{WP}$  faktor pod 10 % považuje za vyhovující výsledek. Velikost krystalů resp. krystalitů byla určena Halder Wagnerovou metodou.

Ve vedlejším sloupci je uvedená absolutní chyba měření. Zde je patrné, že u velkých částic je už chyba velmi vysoká a uvedená metoda není pro měření velikosti takto velkých částic vhodná, naopak pro částice komerčně distribuovaného ZnO a vzorku 1 není chyba tak velká a stanovená velikost částic koreluje s výsledky získanými pomocí elektronové mikroskopie.

**Tabulka 2 - Výsledky Rietveldovi analýzy jednotlivých vzorků**

	March coefficient	$R_{WP}$ faktor [%]	Velikost krystalů podle Halder Wagnera [ $\mu\text{m}$ ]	Chyba [ $\mu\text{m}$ ]
Komerční	1,064	7,39	0,1894	0,0127
Vzorek 1	1,188	7,35	0,4821	0,0617
Vzorek 2	1,294	7,52	0,4718	0,1175
Vzorek 3	1,492	9,07	1,0762	0,7444
Vzorek 4	1,468	8,95	0,6319	0,1666
Vzorek 5	1,460	8,83	0,6877	0,2900

## 6.2 Metoda pro in-situ sledování růstu krystalů

Tato kapitola se zabývá návrhem metody pro in-situ sledování růstu krystalů pomocí rentgenové difraktometrie, bez procesu separace. In-situ je odborný termín pocházející z latiny, který v překladu znamená „na místě“. Je tím myšleno, že se něco vyskytuje na „svém původním místě“ a i tam je to zkoumáno. Tato metoda by tedy umožnila jednak monitorování vývoje velikosti krystalitů přímo v supersaturovaném elektrolytu a to zejména v ranných fázích srážení, a dále například zjištění bodu, kdy u vytvářených krystalů začne docházet k přednostní orientaci. Celý návrh sestává z fyzického návrhu cely, podle kterého bude následně vyrobena. Dále je nutné vybrat vhodný materiál, který bude sloužit jako krycí víčko cely, aby během analýzy elektrolyt s precipitátem nevytekl. Tento materiál musí splňovat několik požadavků.

- Chemicky odolný vůči působení daného typu prostředí,
- Mít minimální odezvu v pásmu použitém pro XRD analýzu precipitátu,
- Být mechanicky pevný i při malé tloušťce
- Prostupný pro rentgenové záření
- Komerčně dostupný v malých tloušťkách

Za účelem výběru vhodného materiálů bylo podrobena analýze osm různých plastových materiálů. Polyetylén, polypropylen, polyvinylchlorid, polyethylenetereftalát-A a polyethylenetereftalát-G, které byly poskytnuty brněnskou firmou Omni plast a polytetrafluoretylen, polyamid a polyimid, které poskytla Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysokého učení technického v Brně. Provedené experimenty a návrh cely jsou detailně popsány v následujících kapitolách.

Jako expoziční prostředí byly vybrány látky, které jsou používány jako elektrolyty v sekundárních zdrojích proudu. 33% roztok kyseliny sírové, která se používá jako elektrolyt například v olověných člancích, roztok hydroxidu draselného používaného jako elektrolyt v Ni-Zn, Ni-Cd nebo Ni-MH člancích a dimethylsulfoxid a dimethylformamid, což jsou velmi silná organická rozpouštědla, která se v některých případech přidávají do elektrolytů v kontextu Li-ion baterií.

### 6.2.1 Chemická odolnost vybraných plastových materiálů

Chemická odolnost vybraných plastových materiálů byla posuzována při experimentu, kdy byly vzorky plastových materiálů ponořeny do různých kapalin, a po dobu dvou týdnů byla sledována změna jejich hmotnosti. Použitými kapalinami byly 33% roztok kyseliny sírové, roztok hydroxidu draselného s koncentrací 5,6 mol/l, dimethylsulfoxid (DS) a dimethylformamid (DMF). Experiment probíhal při teplotě 60 °C.

#### Rozměry vzorků plastových materiálů:

- Polyetylén (PE) – 1x3x0,2 cm
- Polyamin (PA) – 1x3x0,3 cm
- Polypropylen (PP) – 1x3x0,1 cm
- Polyvinylchlorid (PVC) – 1x3x0,5 cm
- Polyethyltereftalát-A (PET-A) – 1x3x0,06 cm
- Polyethyltereftalát-G (PET-G) – 1x3x0,1 cm
- Polytetrafluoretylen (PTFE) – 1x3x0,006 cm
- Polyimid (PI) – 1x3x0,01 cm

Průběhy změn hmotností jednotlivých vzorků jsou zřejmé z následujících tabulek a grafů. Naměřené hodnoty v tabulkách jsou uvedeny v gramech. Tyto hodnoty byly přepočítány na procenta podle vztahu (15), kdy 100 % je původní hmotnost vzorku.

$$m_{\%} = \frac{100 \cdot m_z}{m_p} \quad (15)$$

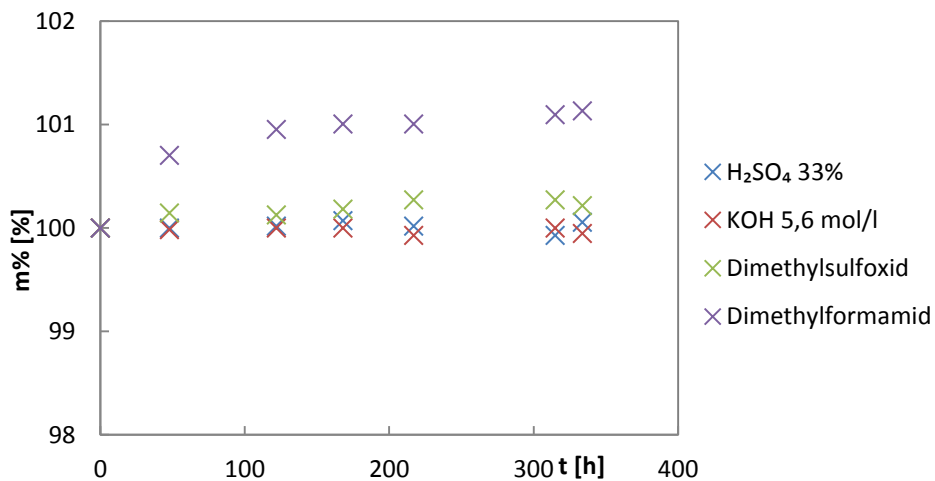
kde  $m_{\%}$  je hmotnost vyjádřená v procentech,  $m_z$  změřená hmotnost a  $m_p$  původní hmotnost vzorku.

## Polyetylén

Z tabulky 3 i grafu na Obr. 32 je patrné, že polyetylén je v použitých prostředích velmi stabilní a jeho hmotnost se v průběhu experimentu nezměnila. Jistá změna může být pozorována v dimethylformamidu, kde ale za 14 dní došlo pouze k nárůstu hmotnosti přibližně o 1 %.

**Tabulka 3 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polyetylénu a jejich procentuální vyjádření**

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	0,5616	0,5616	0,5617	0,5620	0,5617	0,5612	0,5619
KOH 5,6 mol/l [g]	0,5602	0,5601	0,5602	0,5602	0,5598	0,5602	0,5599
Dimethylsulfoxid [g]	0,5551	0,5559	0,5558	0,5561	0,5566	0,5566	0,5563
Dimethylformamid [g]	0,5567	0,5606	0,5620	0,5623	0,5623	0,5628	0,5630
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	100,00	100,02	100,07	100,02	99,93	100,05
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	99,98	100,00	100,00	99,93	100,00	99,95
Dimethylsulfoxid [%]	100,00	100,14	100,13	100,18	100,27	100,27	100,22
Dimethylformamid [%]	100,00	100,70	100,95	101,01	101,01	101,10	101,13



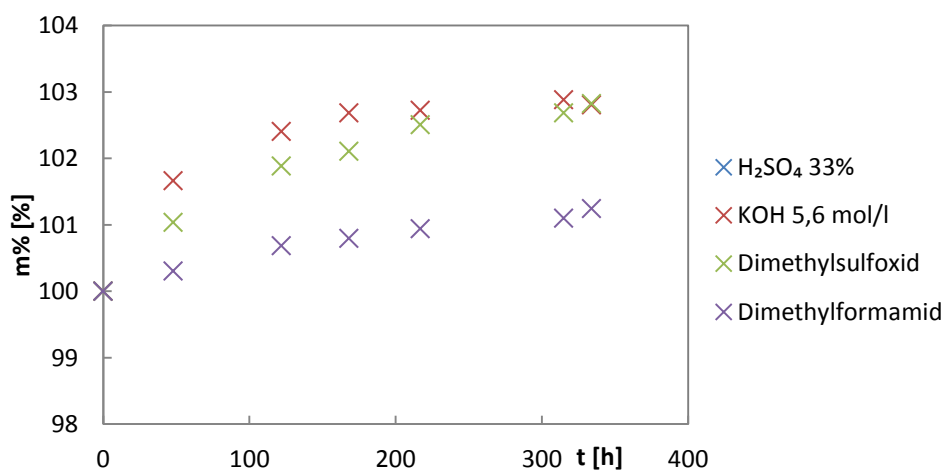
**Obr. 32 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyetylénu**

## Polyamid

Experiment ukázal, že polyamid není odolný proti působení kyseliny sírové. K jeho úplnému rozpuštění došlo za méně než 48 hodin. V objemu kyseliny sírové navíc nezůstala po vzorku žádná stopa (Obr. 41). V ostatních kapalinách nevykazoval polyamid, podobně jako polyetylén, žádné extrémní změny (tabulka 4 a Obr. 33). Došlo pouze k velmi mírnému nasáknutí kapaliny do objemu vzorku.

**Tabulka 4 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polyamidu a jejich procentuální vyjádření**

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	1,0756	Rozpuštěno					
KOH 5,6 mol/l [g]	1,0476	1,0650	1,0728	1,0757	1,0761	1,0778	1,0770
Dimethylsulfoxid [g]	1,0731	1,0842	1,0933	1,0957	1,1000	1,1019	1,1034
Dimethylformamid [g]	0,9815	0,9845	0,9882	0,9893	0,9907	0,9923	0,9937
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	0,00					
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	101,66	102,41	102,68	102,72	102,88	102,81
Dimethylsulfoxid [%]	100,00	101,03	101,88	102,11	102,51	102,68	102,82
Dimethylformamid [%]	100,00	100,31	100,68	100,79	100,94	101,10	101,24



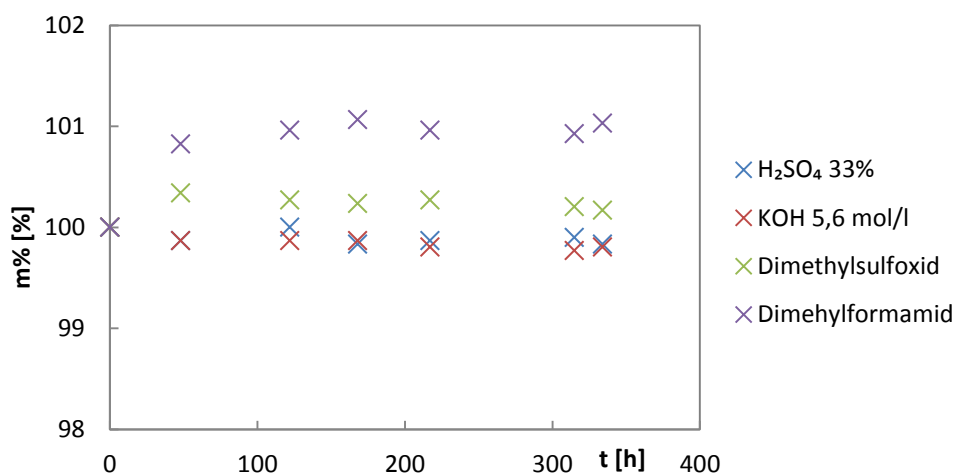
**Obr. 33 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyamidu**

## Polypropylen

Polypropylen se ukázal jako jeden z nejodolnějších vzorků. Během experimentu nedošlo k žádným extrémním změnám hmotností a to v žádné kapalině (Tabulka 5 a Obr. 34). Rozdíly v naměřených hmotnostech jsou způsobeny hlavně chybou měření.

**Tabulka 5 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polypropylenů a jejich procentuální vyjádření**

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	0,3004	0,3000	0,3004	0,2999	0,3000	0,3001	0,2999
KOH 5,6 mol/l [g]	0,3052	0,3048	0,3048	0,3048	0,3046	0,3045	0,3046
Dimethylsulfoxid [g]	0,2949	0,2959	0,2957	0,2956	0,2957	0,2955	0,2954
Dimethylformamid [g]	0,2908	0,2932	0,2936	0,2939	0,2936	0,2935	0,2938
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	99,87	100,00	99,83	99,87	99,90	99,83
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	99,87	99,87	99,87	99,80	99,77	99,80
Dimethylsulfoxid [%]	100,00	100,34	100,27	100,24	100,27	100,20	100,17
Dimethylformamid [%]	100,00	100,83	100,96	101,07	100,96	100,93	101,03



**Obr. 34 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polypropylenů**

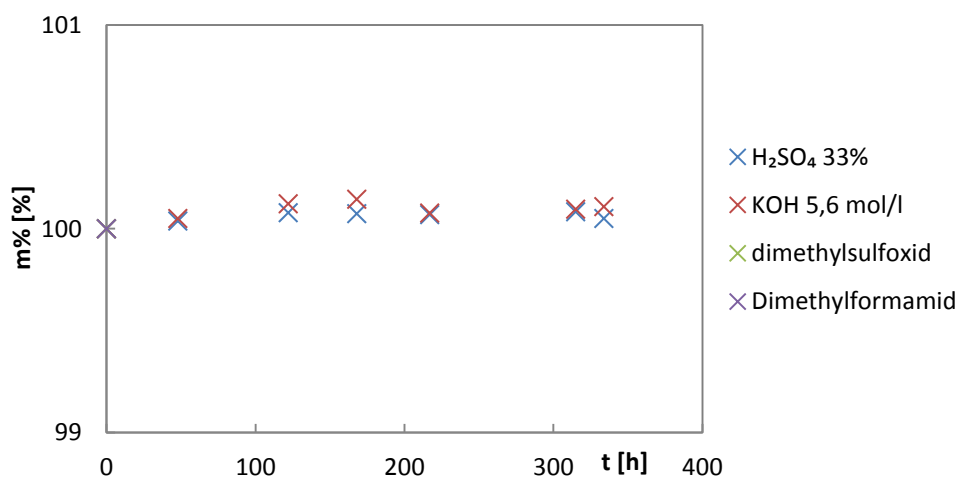


## Polyvinylchlorid

Bylo zjištěno, že polyvinylchlorid je chemicky stabilní v kyselině sírové a roztoku hydroxidu draselného (Tabulka 6 a Obr. 35). V dimethylsulfoxidu a dimethylformamidu došlo k silnému nabobtnání a změknutí vzorků na tolik, že nebylo možné ani nutné dále sledovat jejich změny. V dimethylsulfoxidu navíc došlo k zabarvení vzorku do hněda (Obr. 41).

Tabulka 6 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polyvinylchloridu a jejich procentuální vyjádření

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	2,1948	2,1956	2,1965	2,1964	2,1963	2,1966	2,1959
KOH 5,6 mol/l [g]	2,2100	2,2111	2,2127	2,2132	2,2117	2,2121	2,2124
Dimethylsulfoxid [g]	2,1676	Nabobtnalý					
Dimethylformamid [g]	2,1592	Nabobtnalý					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	100,04	100,08	100,07	100,07	100,08	100,05
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	100,05	100,12	100,14	100,08	100,10	100,11
Dimethylsulfoxid [%]	100,00						
Dimethylformamid [%]	100,00						



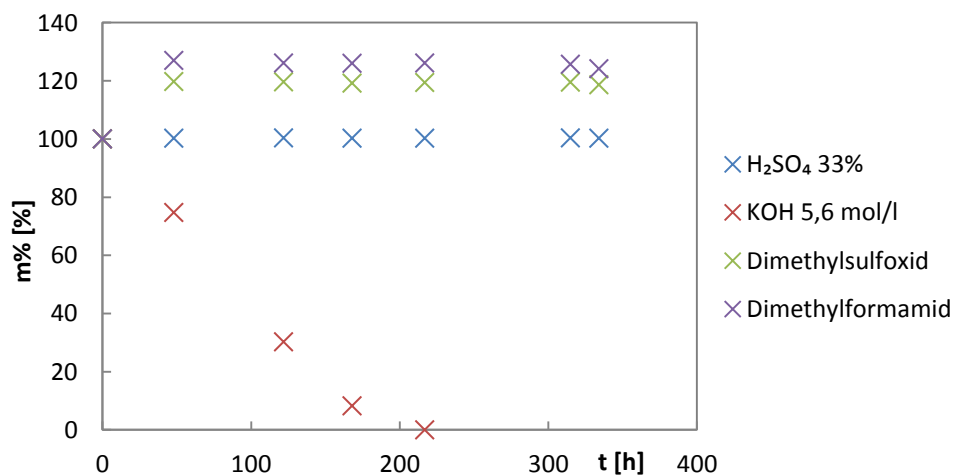
Obr. 35 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyvinylchloridu

## Polyethylentereftalát-A

Polyethylentereftalát-A se v každé kapalině choval odlišně. Zatímco v kyselině sírové se projevil jako stabilní, v dimethylsulfoxidu a dimethylformamidu došlo ke značnému nabobtnání a původně průhledné, bezbarvé vzorky zbělely, ztratily průhlednost, pružnost a pevnost a došlo ke zvětšení jejich tloušťky. V roztoku hydroxidu draselného dokonce došlo k postupnému rozpadu vzorku (Obr. 42) a za méně než 217 hodin se vzorek rozpadl celý (Obr. 40). Získané výsledky měření jsou zřejmé z Tabulky 7 a Obr. 36.

Tabulka 7 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polyethylentereftalátu-A a jejich procentuální vyjádření

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	0,2689	0,2696	0,2698	0,2695	0,2696	0,2698	0,2696
KOH 5,6 mol/l [g]	0,2651	0,1981	0,0801	0,0219	Rozpuštěno		
Dimethylsulfoxid [g]	0,2667	0,3194	0,3191	0,3178	0,3186	0,3187	0,3165
Dimethylformamid [g]	0,2639	0,3352	0,3327	0,3325	0,3329	0,3316	0,3277
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	100,26	100,33	100,22	100,26	100,33	100,26
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	74,73	30,22	8,26	0,00		
Dimethylsulfoxid [%]	100,00	119,76	119,65	119,16	119,46	119,50	118,67
Dimethylformamid [%]	100,00	127,02	126,07	125,99	126,15	125,65	124,18



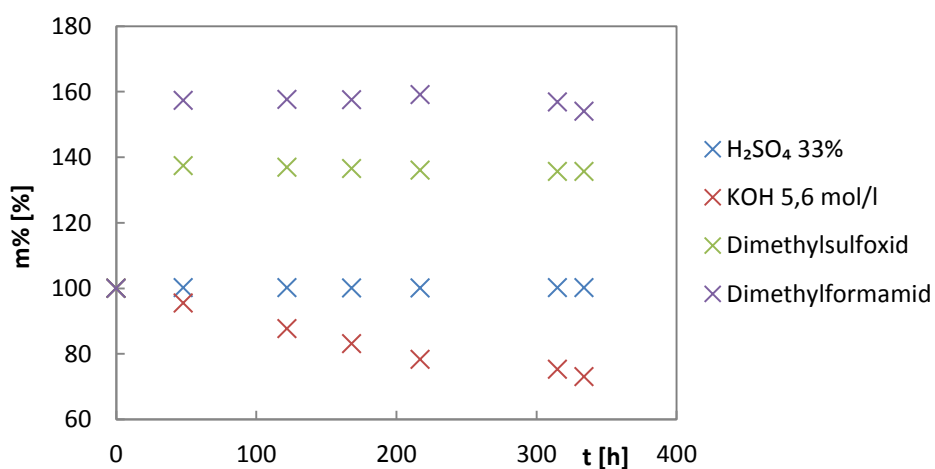
Obr. 36 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyethylentereftalátu-A

## Polyethylentereftalát-G

Polyethylentereftalát-G se choval podobně jako polyethylentereftalát-A. V kyselině sírové se projevil jako stabilní, ale v dimethylsulfoxidu a dimethylformamidu došlo ještě ke znatelnějším změnám, než tomu bylo u polyethylentereftalátu-A. Vzorky ponořené v dimethylsulfoxidu a dimethylformamidu navíc zežloutly, ztratily průhlednost, pružnost a pevnost a došlo ke zvětšení jejich tloušťky (Obr. 40). U vzorku ponořeného v dimethylformamidu docházelo k nasakování a současně k rozpadu. V průběhu celého experimentu docházelo k zakalování dimethylformamidu (Obr. 43), tudíž lze konstatovat, že změna hmotnosti vlivem nasakování kompenzovala změnu hmotnosti vlivem rozpadu až do posledního měření, kdy převládl vliv rozpadu. Vzorek ponořený do roztoku hydroxidu draselného se, na rozdíl od polyethylentereftalátu-A, rozpadal pomaleji a na menší částice. Získané výsledky měření jsou zřejmé z Tabulky a Obr. 37.

Tabulka 8 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polyethylentereftalátu-G a jejich procentuální vyjádření

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	0,3836	0,3845	0,3844	0,3841	0,3841	0,3842	0,3843
KOH 5,6 mol/l [g]	0,3829	0,3656	0,3358	0,3183	0,2997	0,2884	0,2796
Dimethylsulfoxid [g]	0,3943	0,5417	0,5398	0,5385	0,5366	0,5350	0,5349
Dimethylformamid [g]	0,3942	0,6202	0,6215	0,6210	0,6274	0,6183	0,6072
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	100,23	100,21	100,13	100,13	100,16	100,18
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	95,48	87,70	83,13	78,27	75,32	73,02
Dimethylsulfoxid [%]	100,00	137,38	136,90	136,57	136,09	135,68	135,66
Dimethylformamid [%]	100,00	157,33	157,66	157,53	159,16	156,85	154,03



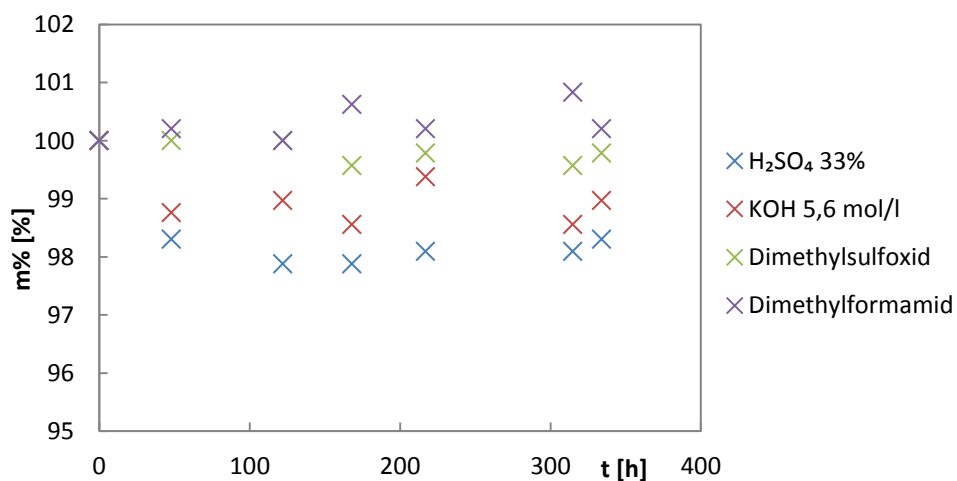
Obr. 37 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyethylentereftalátu-G

## Polytetrafluoretylen

Polytetrafluoretylen je druhým, v použitých kapalinách nejlépe odolným plastovým materiálem. Po celou dobu experimentu se prakticky nezměnila hmotnost (Tabulka 9 a Obr. 38) ani vzhled vzorků a rozdíly v naměřených hodnotách jsou způsobeny chybou měření a velmi malou hmotností vzorků.

Tabulka 9 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polytetrafluoretylenu a jejich procentuální vyjádření

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	0,0472	0,0464	0,0462	0,0462	0,0463	0,0463	0,0464
KOH 5,6 mol/l [g]	0,0485	0,0479	0,0480	0,0478	0,0482	0,0478	0,0480
Dimethylsulfoxid [g]	0,0468	0,0468	0,0468	0,0466	0,0467	0,0466	0,0467
Dimethylformamid [g]	0,0481	0,0482	0,0481	0,0484	0,0482	0,0485	0,0482
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	98,31	97,88	97,88	98,09	98,09	98,31
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	98,76	98,97	98,56	99,38	98,56	98,97
Dimethylsulfoxid [%]	100,00	100,00	100,00	99,57	99,79	99,57	99,79
Dimethylformamid [%]	100,00	100,21	100,00	100,62	100,21	100,83	100,21



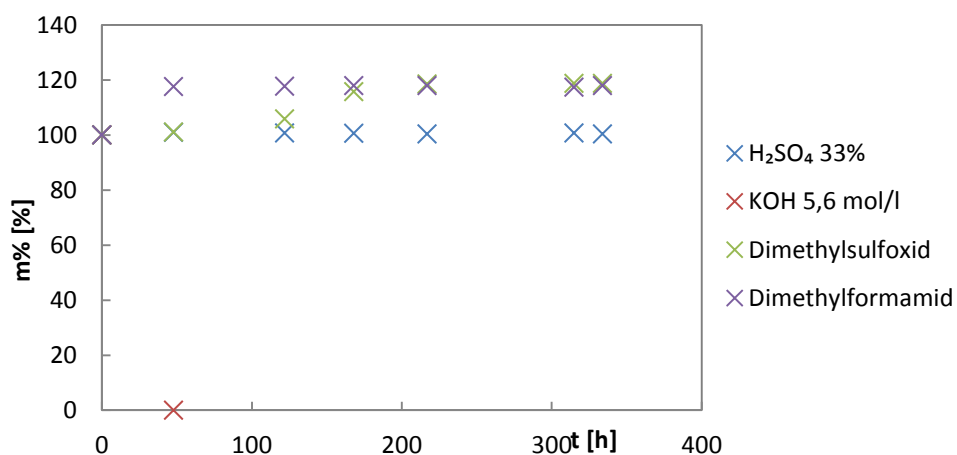
Obr. 38 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polytetrafluoretylenu

## Polyimid

Z tabulky 10 i grafu na Obr. 39 je patrné, že polyimid je velmi stabilní v kyselině sírové. V dimethylsulfoxidu a dimethylformamidu však došlo k nasakování kapaliny do objemu vzorku až do chvíle ustálení a dále se již hmotnost vzorků neměnila nijak výrazně. U dimethylformamidu bylo ustálení dosaženo rychleji než u dimethylsulfoxidu. V roztoku hydroxidu draselného byl vzorek polyimidu rozpuštěn za méně než 48 hodin. Vlivem rozpuštění vzorku došlo k zabarvení roztoku do žluta (Obr. 41).

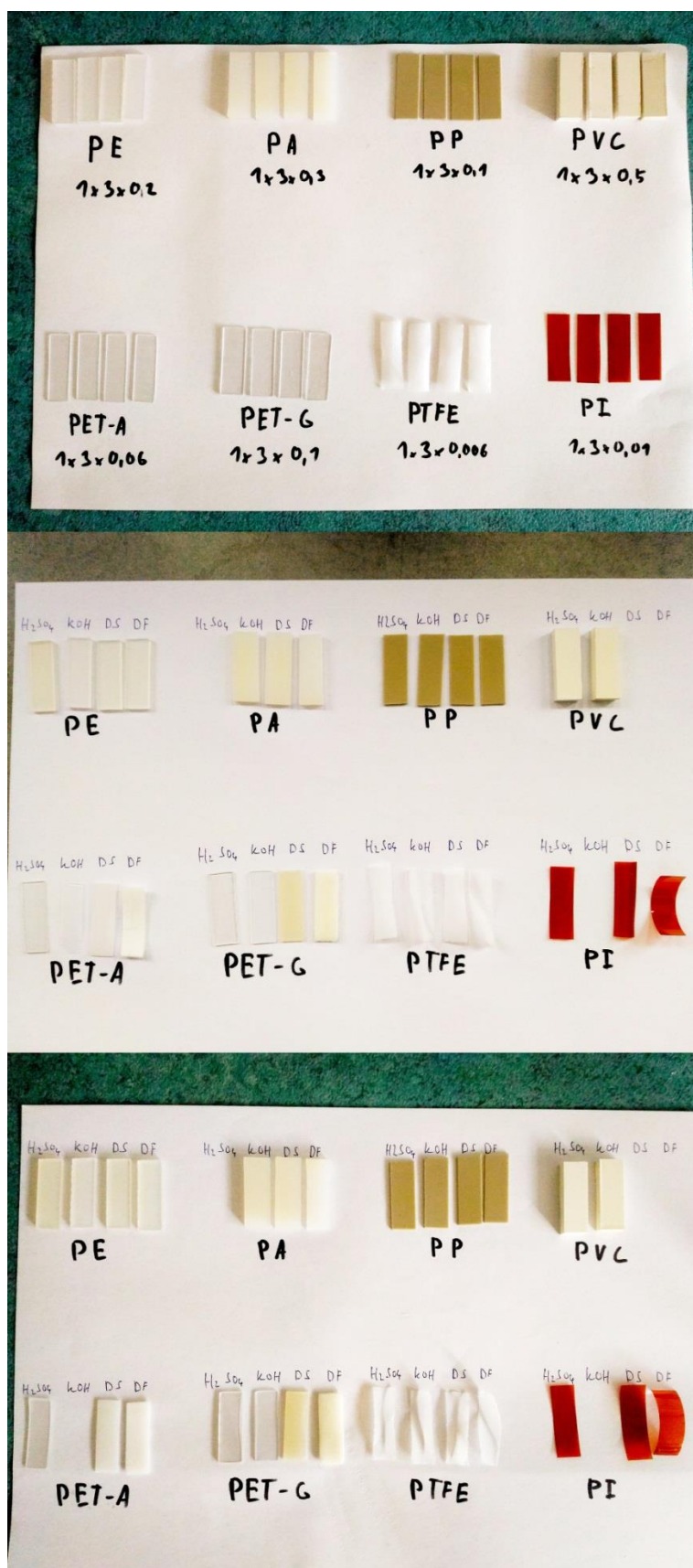
Tabulka 10 - Tabulka naměřených hmotností vzorků polyimidu a jejich procentuální vyjádření

Čas [h]	0	48	122	168	217	315	334
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [g]	0,0509	0,0514	0,0513	0,0512	0,0511	0,0513	0,0511
KOH 5,6 mol/l [g]	0,0532	Rozpuštěno					
Dimethylsulfoxid [g]	0,0527	0,0533	0,0558	0,0610	0,0625	0,0626	0,0626
Dimethylformamid [g]	0,0518	0,0609	0,0610	0,0611	0,0611	0,0608	0,0611
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33% [%]	100,00	100,98	100,79	100,59	100,39	100,79	100,39
KOH 5,6 mol/l [%]	100,00	0,00					
Dimethylsulfoxid [%]	100,00	101,14	105,88	115,75	118,60	118,79	118,79
Dimethylformamid [%]	100,00	117,57	117,76	117,95	117,95	117,37	117,95



Obr. 39 - Graf změny procentuálních hmotností vzorků polyimidu

## Obrázky k měření



Obr. 40 - Náhled na všechny vzorky vybraných plastových materiálů v průběhu experimentu. Zhora 0, 168, 334 hodin



Obr. 41 - výběr nejvýraznějších změn za 48 hodin



Obr. 42 - Rozpad PET-A v KOH po 122 hodinách





Obr. 43 - PET-A, PET-G, PTFE a PI v dimethylformamidu po 315 hodinách



## Vyhodnocení

Následující tabulka (Tabulka 11) zobrazuje použitelnost zkoumaných plastových materiálů pro in-situ metodu sledování růstu krystalů z pohledu chemické odolnosti vůči různým prostředím. Zeleně označená políčka jsou ta, kde daný materiál v dané kapalině vykazoval velkou chemickou stálost. Políčka označená červeně jsou ta, kde byla zaznamenána jakákoliv výraznější změna hmotnosti nebo struktury (rozpuštění, rozpad, nabobtnání).

Experiment ukázal, že žádný z vybraných materiálů nebyl chemicky nestabilní ve všech zkoumaných kapalinách. Naopak materiály chemicky stabilní ve všech zkoumaných kapalinách byly polyetylén, polypropylén a polytetrafluoretylen. Nejhorší chemická stabilita byla zjištěna u polyethylentereftalátu-A a polyethylentereftalátu-G

Tabulka 11 - Tabulka použitelnosti daného plastového materiálu pro in-situ metodu sledování růstu krystalů

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 33%	KOH 5,6 mol/l	DS	DF
PE				
PA				
PP				
PVC				
PET-A				
PET-G				
PTFE				
PI				

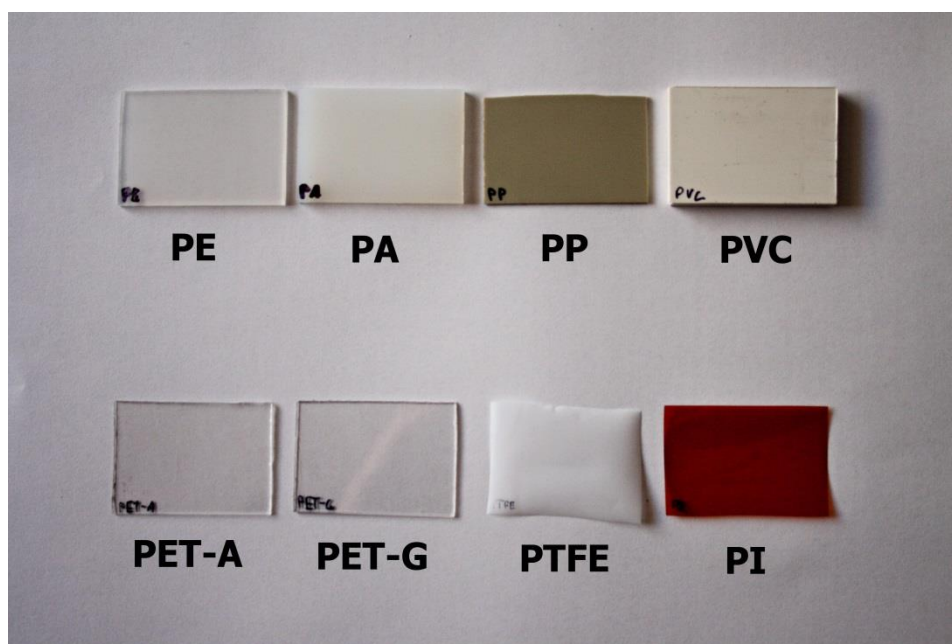
## 6.2.2 XRD analýza vybraných plastových materiálů

Při tomto experimentu byly všechny vybrané vzorky plastových materiálů podrobeny rentgenové difrakční analýze, za účelem zjištění, který materiál má odezvu, která nejméně ovlivní analýzu precipitátu vzniklého v měřící cele. Ideální materiál by měl mít nulovou odezvu v celém úhlovém pásmu, kterého je použitý goniometr schopný. Materiál použitelný pro účely analýzy krystalů oxidu zinečnatého by měl mít co nejmenší odezvu v rozsahu  $30^{\circ}$ - $130^{\circ}$ , což je rozsah, ve kterém difraktogram oxidu zinečnatého obsahuje interferenční peaky.

Pro rentgenovou difrakční analýzu byly připraveny vzorky každého plastového materiálu tak, aby bylo možné je umístit do pracovního prostoru goniometru. Tyto vzorky měly rozměry přibližně 3,5x5 cm (Obr. 44). Tloušťka byla u každého vzorku ponechána původní.

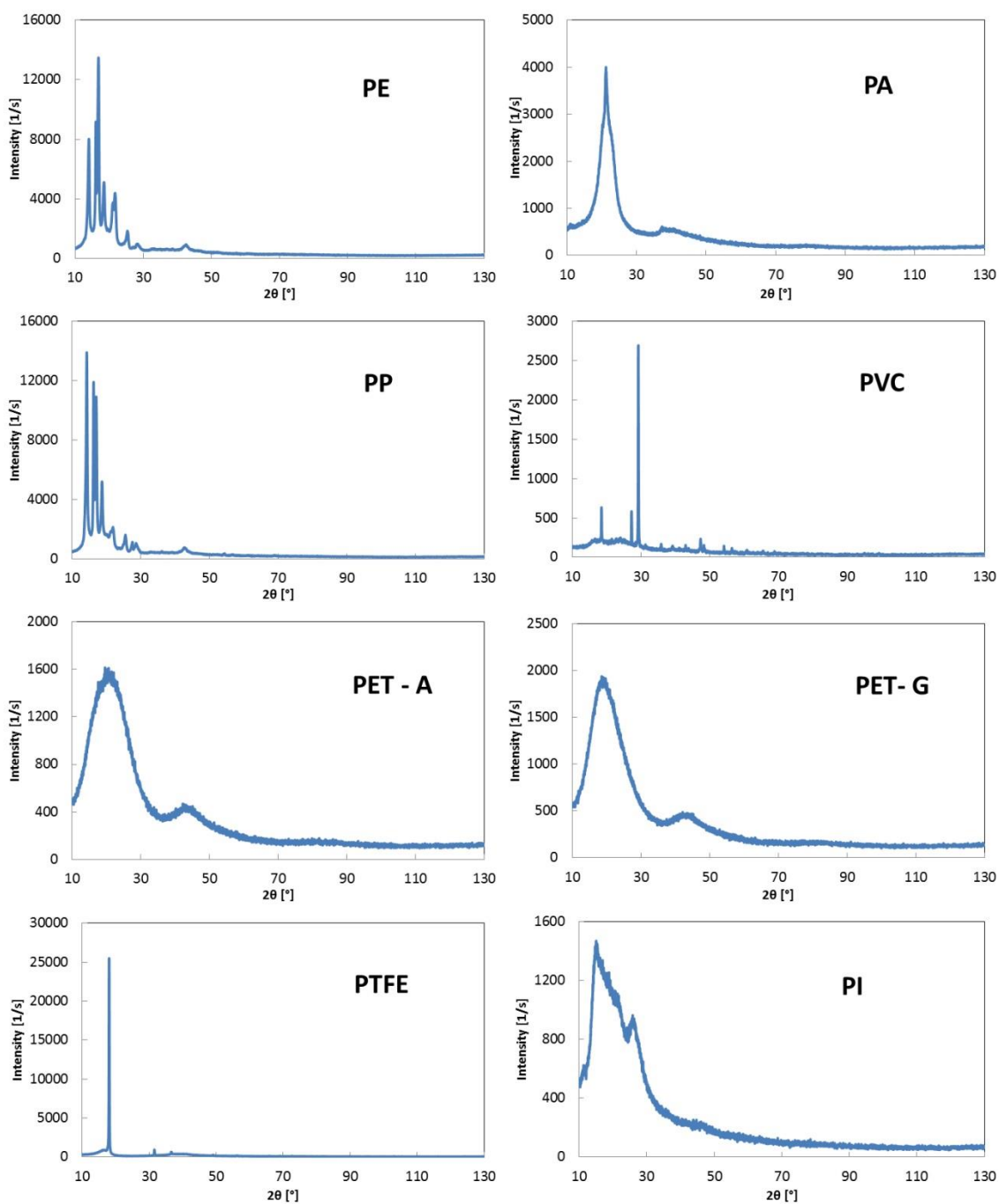
### Parametry analýzy:

- Rozsah:  $10^{\circ}$  -  $130^{\circ}$
- Rychlost:  $2^{\circ}/\text{min}$
- Krok:  $0,02^{\circ}$
- DS 0,1
- IHS 10
- Filtr: K-beta(x2)



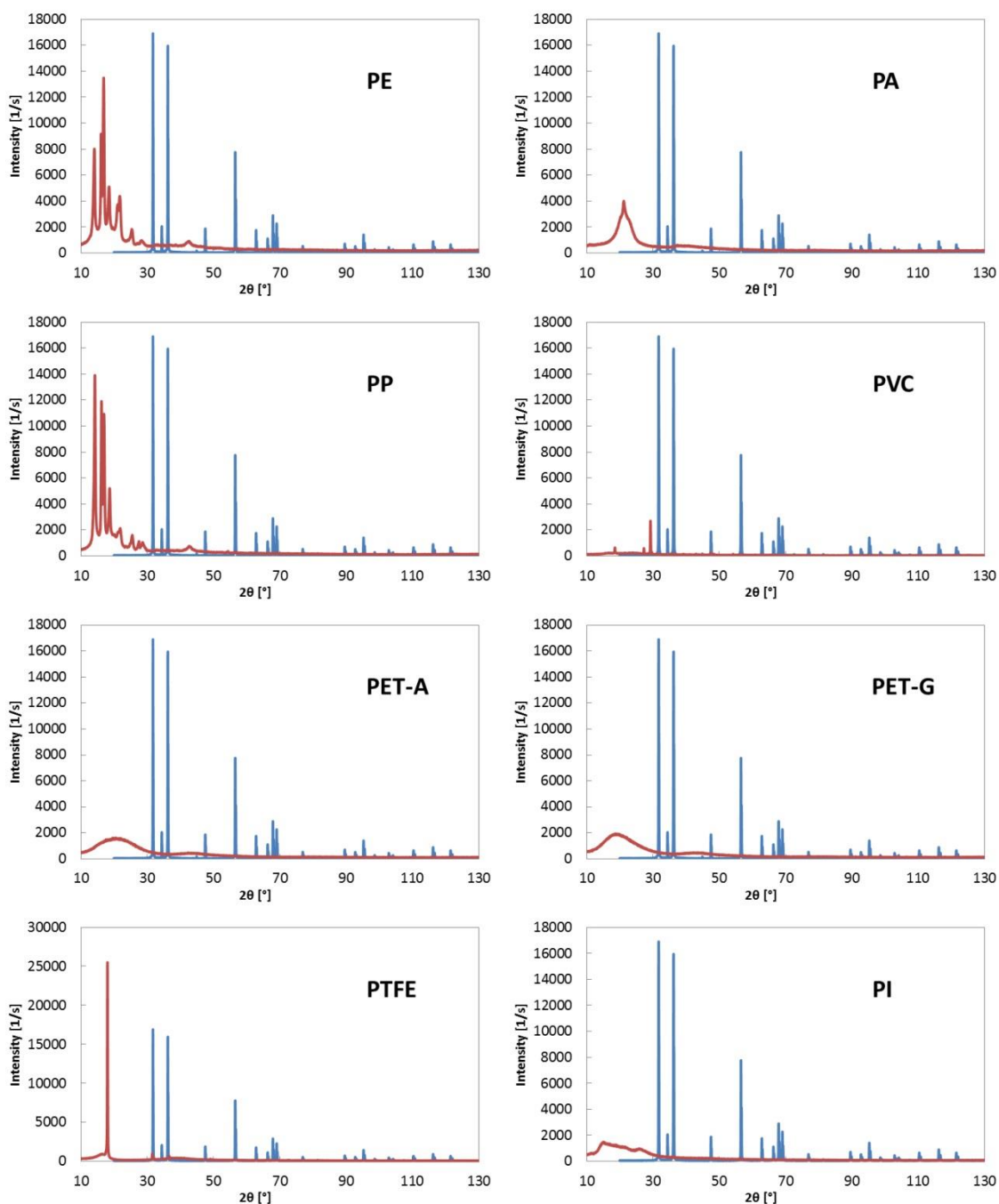
Obr. 44 - Vzorky připravené pro rentgenovou difrakční analýzu

Na následujícím obrázku (Obr. 45) jsou difraktogramy získané analýzou jednotlivých plastových materiálů. Rozsahy os byly ponechány přizpůsobené každému difraktogramu, aby byl zřejmý jejich průběh.

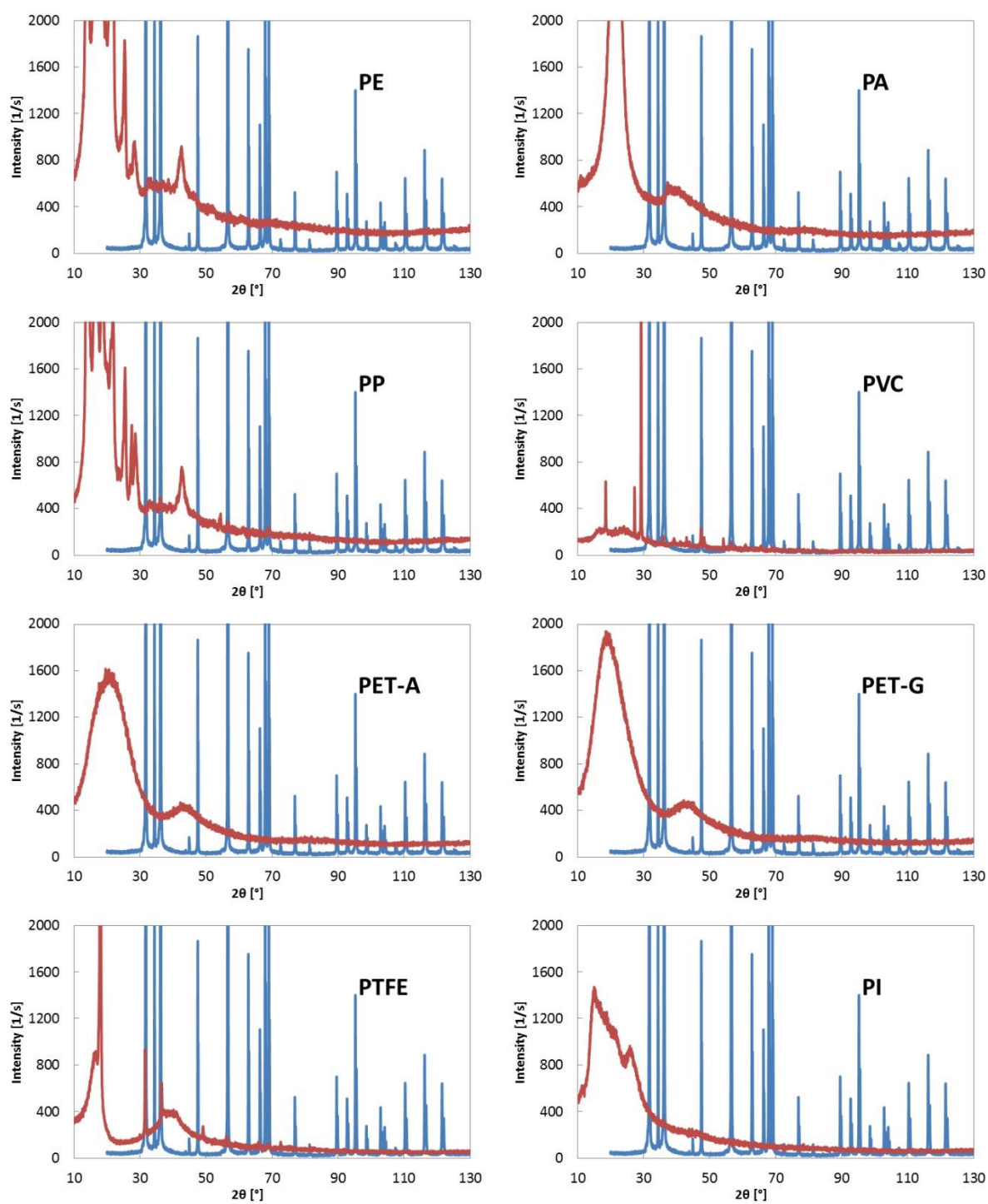


Obr. 45 - Difraktogramy jednotlivých plastových materiálů

Následující obrázky (Obr. 46 a Obr. 47) zobrazují difraktogramy vybraných plastových materiálů, ve společném měřítku s difraktogramem krystalů oxidu zinečnatého, získaných během předchozích experimentů. K porovnání byl zvolen vzorek 4, který vykazoval nejmenší intenzity změřeného rentgenového záření, protože pro takový vzorek je nejvhodnější posoudit vhodnost vybraných plastových materiálů s pohledu odezvy při rentgenové difrakční analýze. Na Obr. 47 jsou zobrazeny naměřené difraktogramy v detailu, aby byla vhodnost posouditelná na první pohled.



Obr. 46 - Srovnání difraktogramů vybraných plastových materiálů s difraktogramem krystalů ZnO vzorku 4



Obr. 47 - Srovnání difraktogramů vybraných plastových materiálů s difraktogramem krystalů ZnO vzorku 4 v detailu

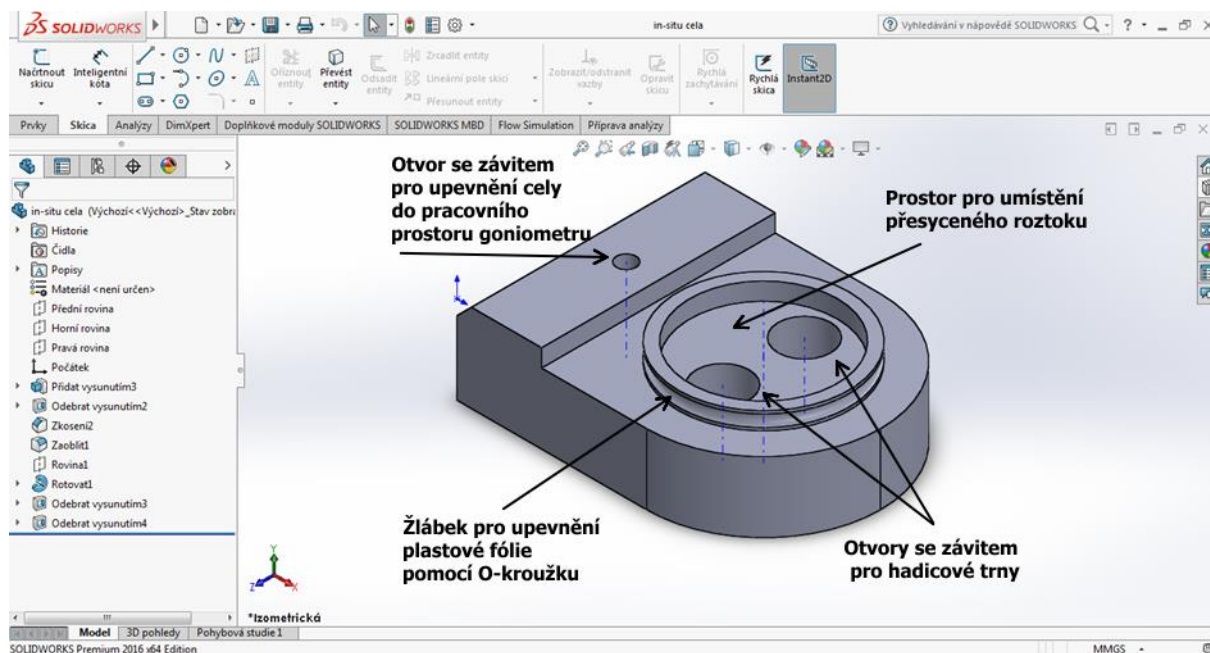
Při detailním pohledu na Obr. 47 si můžeme v difraktogramech plastových materiálů všimnout difrakčních peaků, z čehož vyplývá, že některé plastové materiály vykazují jistou krystalinitu, tj. že patří do skupiny takzvaných krystalických (semikrystalických) plastů, které vykazují určitý stupeň uspořádanosti. Ten se označuje jako stupeň krystalinity (pohybuje se od 40 do 90 %) a vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí, uložených mezi oblastmi amorfními. Nemůže nikdy dosáhnout 100 %, proto se krystalické plasty označují jako semikrystalické[41]. Nejvíce krystalinitu vykazují polyetylén, polyamid, polypropylen a polytetrafluoretylen. Tyto materiály nejsou velmi vhodnými kandidáty na hledaný materiál pro použití při in-situ analýze, protože by svou odezvou ovlivnily difraktogram a následně samotnou analýzu zkoumaného materiálu. Nicméně do jisté míry použitelné jsou. To je ostatně zřejmé i z kapitoly 6.2.4, kde byl pro otestování funkčnosti cely použit jako krycí materiál právě polypropylen. Jako vhodnější materiál z pohledu odezvy na difraktometru se pak jeví polyimid a polyvinylchlorid případně i polyethylentereftalát-A a polyethylentereftalát-G. Polyimid však při experimentu popsáném v kapitole 6.2.1 vykazoval velkou chemickou nestabilitu v roztoku hydroxidu draselného, tudíž jeho použití pro in-situ analýzu krystalů oxidu zinečnatého nepřipadá v úvahu. Jako nejideálnější krycí materiál při in-situ rentgenové difrakční analýze krystalů oxidu zinečnatého se tedy jeví polyvinylchlorid, polyethylentereftalát-A a polyethylentereftalát-G případně i polypropylen a polyamid, u kterých ale hrozí velké utlumení odezvy rentgenového záření. Polyetylén a polytetrafluoretylen jsou zase při velmi malých tloušťkách příliš měkké.

V každém případě musejí být materiály velmi tenké, aby nedocházelo k velkému útlumu odezvy a zároveň dostatečně pevné, aby nedocházelo k velkému zvedání hladiny během in-situ analýzy. Z toho důvodu byl vybrán chemicky odolný a zároveň pevný a v malých tloušťkách fólií dostupný polypropylen.

### 6.2.3 Fyzický návrh cely pro in-situ analýzu krystalů

Cela byla navržena s ohledem na účel použití a rozměry pracovního prostoru goniometru a byla vyrobena z PEEK (polyéteréterketon). Tento materiál byl již dříve testován na chemickou odolnost a ukázal se jako chemicky stabilní ve všech námi použitých prostředích. Návrh byl vytvořen v prostředí SolidWorks. Konečný návrh je vidět na obrázku (Obr. 48). Otvor v zadní části cely obsahuje závit a slouží pro upevnění cely do pracovního prostoru goniometru. Zbylé dva otvory jsou rovněž opatřeny závitem a slouží pro upevnění hadicových trnů ze spodní strany cely. Na tyto trny se připevní oběhové čerpadlo, které bude sloužit pro rozvíření vzniklého precipitátu. Ten se bude tvořit v prostoru pro umístění přesyceného roztoku, kterým bude tento prostor naplněn až po okraj a překryt vybranou plastovou folií. Tato plastová folie bude na cele uchycena pomocí o-kroužku. Sem bude při rentgenové difrakční analýze dopadat svazek rentgenového záření.

Vzniklý precipitát nebude z cely odebírán. Pouze se vždy rozvíří v objemu přesyceného roztoku umístěného v cele a následně se provede rentgenová difrakční analýza precipitátu. Tím odpadá nutnost zdlouhavého a náročného procesu separace a navíc by mělo být možné analyzovat i krystaly z raných fází dekompozice, které se ukázalo jako nemožné takto brzo odebírat.



Obr. 48 - Konečný návrh cely pro in-situ analýzu krystalů

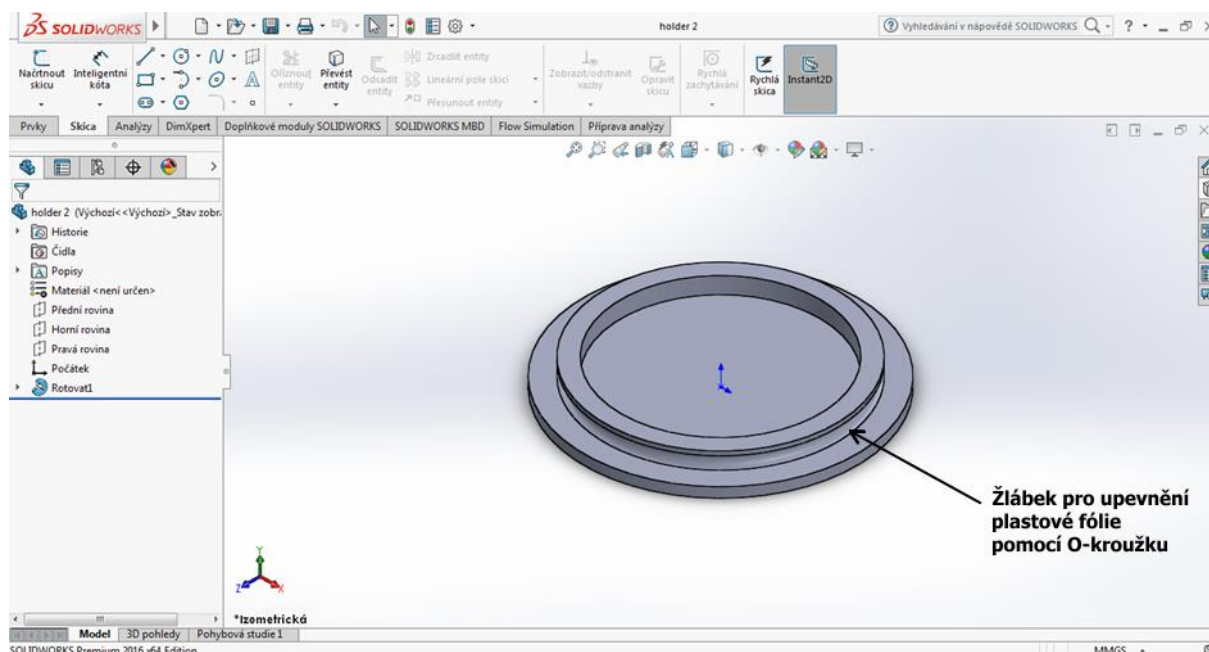
Příloha 1 zobrazuje výřez výkresu s půdorysem a bokorysem cely s okótovanými rozměry. Původní výkres má formát A4 a je v měřítku 2:1.



Dále byl za stejným účelem navržen i jednoduchý sample holder, podle vzoru hliníkových sample holderů (Obr. 49) používaných pro rentgenovou difrakční analýzu suchých krystalů. Návrh probíhal podle stejných kritérií a za stejných podmínek jako návrh cely pro in-situ analýzu krystalů. Navržený sample holder má podobný tvar jako hliníkový sample holder, má však navíc žlábek, podobně jako u cely, pro uchycení krycí folie pomocí o-kroužku (Obr. 50). Navržený sample holder byl vyroben ze stejného materiálu jako cely pro in-situ analýzu krystalů.



Obr. 49 - Hliníkový sample holder



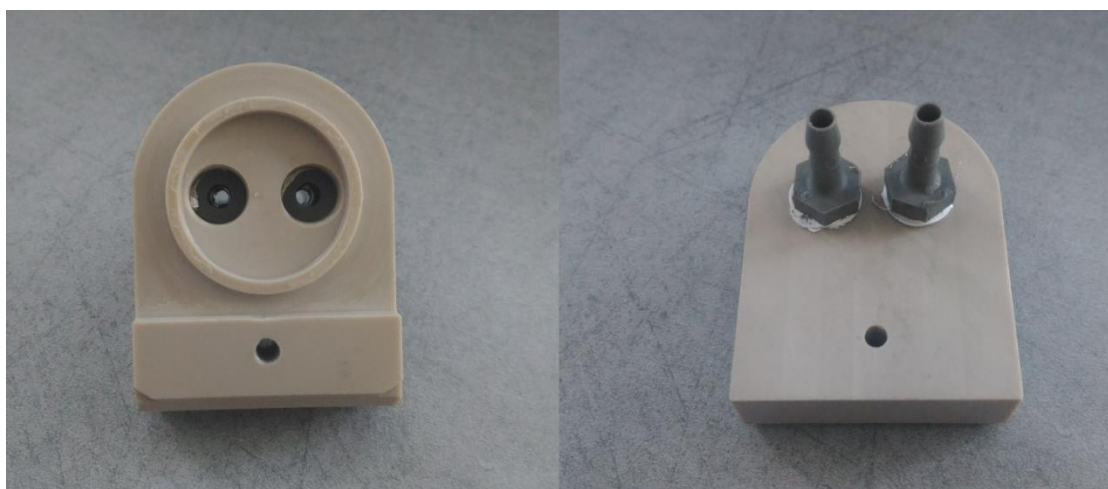
Obr. 50 - Konečný návrh sample holderu pro in-situ analýzu krystalů

Příloha 2 zobrazuje výřez výkresu s půdorysem a bokorysem holderu s okótovanými rozměry. Původní výkres má formát A4 a je v měřítku 2:1.



## 6.2.4 Test navržené cely pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu

Poté, co byla cela vyrobena a byl vybrán použitelný, dostatečně tenký, pevný a dostupný krycí platový materiál (viz. kap. 6.2.2), bylo přistoupeno k testování funkčnosti navržené cely. Jako krycí materiál byl podle výše zmíněných parametrů použit polypropylén. Podoba vyrobené cely je zobrazena na Obr. 51. Zde je zobrazen pohled na horní stranu cely s prostorem pro umístění elektrolytu s precipitátem a na spodní stranu s našroubovanými hadicovými trny.



Obr. 51 - Podoba vyrobené cely pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu

Nejprve byl proveden test, jestli celou bude kapalina bez problémů protékat. Test probíhal mimo goniometr a jako kapalina byla použita destilovaná voda. Prostor pro umístění přesyceného roztoku byl překryt polypropylenovou folií, která byla uchycena pomocí o-kroužku. Voda byla do cely přivedena pomocí peristaltického čerpadla systémem silikonových hadiček. Experiment ukázal, že kapalina celou protéká, nicméně po krátké době došlo k průsaku kapaliny mezi folií a celou. Navíc vlivem proudění kapaliny došlo ke zvedání krycí folie, což by vedlo k velké chybě měření, což je detailněji popsáno dále v této kapitole. Problém s prosakováním byl vyřešen pomocí oboustranné lepicí pásky, která byla umístěna mezi krycí folii a celou. Při vyšších rychlostech čerpadla sice k prosakování stále dochází, nicméně tyto vysoké rychlosti nejsou pro celkovou funkci nezbytné. Zvedání krycí folie vlivem proudění kapaliny bylo z části vyřešeno olověným plíškem s vyvrtaným otvorem, který byl rovněž pomocí oboustranné lepicí pásky připevněn na krycí folii, jak je vidět na Obr. 52. Tento plíšek do jisté míry pohyb krycí folie snížil, takže byl použit i při

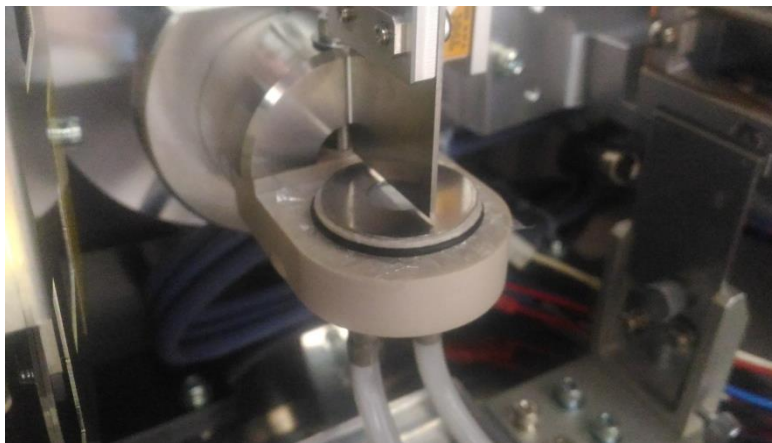
testovacím experimentu. Dalším řešením by bylo použití jiného, nízkoprůtokového typu čerpadla. U použitého peristaltického čerpadla vznikají rázy při uvolnění stlačené silikonové hadice s dávkou kapaliny.



**Obr. 52 - In-situ cela doplněná o olověnou destičku**

První testovací analýza byla provedena na komerčně distribuovaném ZnO rozmíchaném v destilované vodě. Při prvním pokusu však byla zaznamenána příliš malá intenzita odezvy oxidu zinečnatého a navíc docházelo ke shlukování částic v objemu destilované vody. Proto byl do objemu přidán jednak oxid zinečnatý, za účelem zvýšení intenzity odezvy a dále i pár mililitrů roztoku hydroxidu draselného, který zde zvyšuje smáčivost a působí tak příznivě na disperzi a tedy vznik homogenní suspenze.

Způsob instalace cely do goniometru je vidět na Obr. 53. Zde je vidět cela opatřená krycí folií z polypropylenu. Na ní je přilepený olověný plíšek s vyvrtaným otvorem v místě dopadu rentgenového záření.



**Obr. 53 - In-situ cela umístěná v pracovním prostoru goniometru**

Na Obr. 54 je zobrazen celkový náhled na navržené měřicí pracoviště s goniometrem, peristaltickým čerpadlem, skleněnou baňkou o objemu asi 50 ml, do které se na začátku měření umístí přesycený roztok, který chceme analyzovat, stojanem pro uchycení skleněné baňky a systémem hadiček, kterými je měřený vzorek vháněn pomocí čerpadla do cely umístěné uvnitř goniometru.

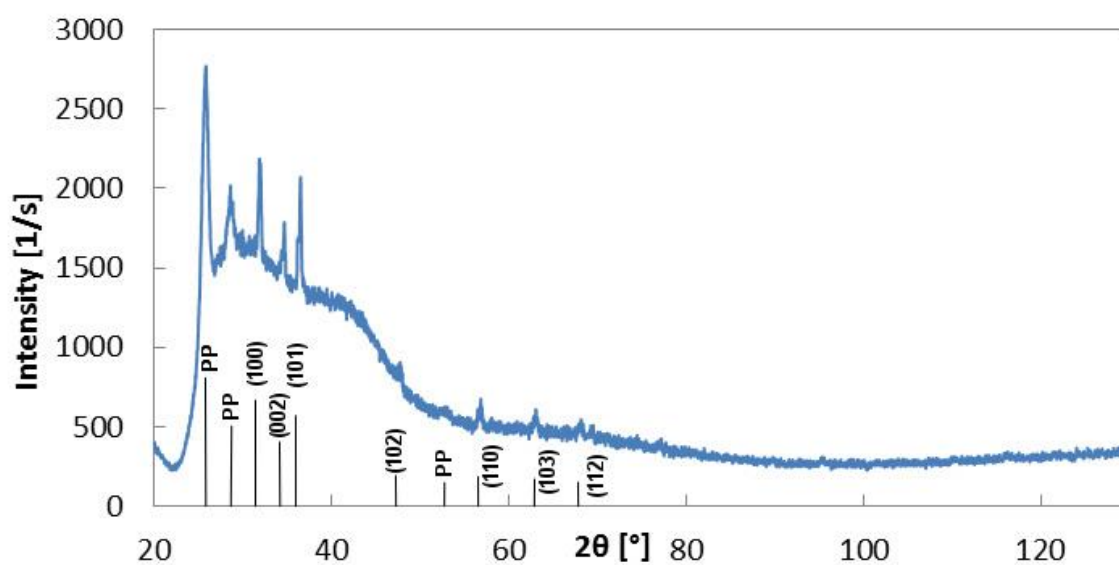


**Obr. 54 - Celkový náhled na navržené měřicí pracoviště**

Na Obr. 55 je uveden difraktogram z prvního testu. Zde je patrné jak je difraktogram oxidu zinečnatého ovlivněn pozadím polypropylenové folie. I přes to jsou na obrázku patrné peaky. Některé patří oxidu zinečnatému (Millerovi indexy) a některé jsou způsobené krystalinitou polypropylenové folie (PP). Dále si můžeme všimnout velkého zašumění difraktogramu. To je způsobeno hlavně velkou rychlostí analýzy.

#### Parametry analýzy při prvním testu:

- Rozsah: 20° - 130°
- Rychlost: 5°/min
- Krok: 0,02°
- DS 0,625
- IHS 5
- Filt: K-beta(x2)

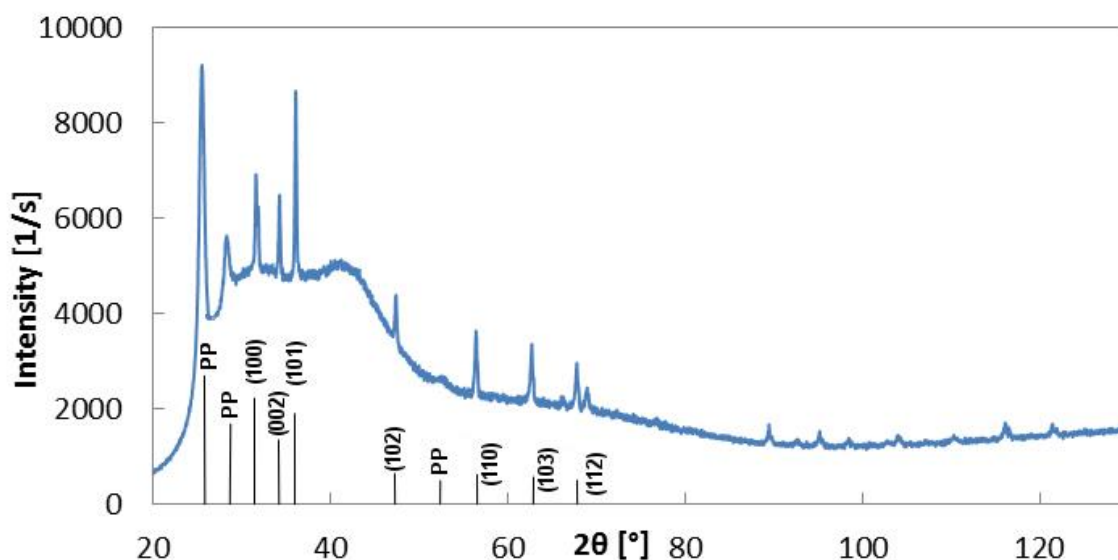


Obr. 55 - Difraktogram prvního testu in-situ cely (měřeno ZnO ve vodě)

Druhý test proběhl po přidání oxidu zinečnatého a roztoku hydroxidu draselného. Difraktogram druhého testu je uveden na Obr. 56. Zde si můžeme oproti prvnímu testu všimnout podstatně vyšší intenzity odezvy a zároveň menšího zašumění díky pomalejší analýze a díky přidání ZnO.

#### Parametry analýzy při druhém testu:

- Rozsah: 20° - 130°
- Rychlost: 1°/min
- Krok: 0,02°
- DS 0,625
- IHS 5
- Filtr: K-beta(x2)



Obr. 56 - Difraktogram druhého testu in-situ cely (měřeno ZnO ve vodě s přidavkem KOH)

Difraktogram získaný při druhém testu byl podroben Rietveldově analýze pomocí programu PDXL. Jedním z výstupů Rietveldovi analýzy je, podobně jako v kapitole 6.1.5, difraktogram doplnění o označení jednotlivých peaků Millerovými indexy podle toho, které rovině náleží (obrázek). Neoznačené peaky náleží polypropylenové krycí folii a při analýze byly společně se zbytkem průběhu náležícímu polypropylenové krycí folii simulovány jako pozadí (background) a tím pádem nebyly do analýzy zahrnuty.

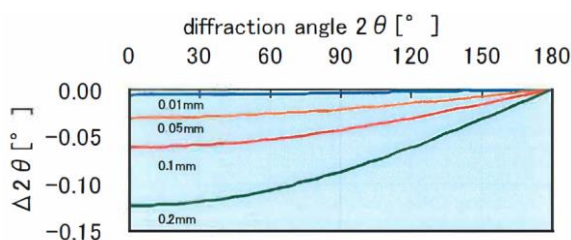
Analýza potvrdila, že se skutečně jedná o oxid zinečnatý s přednostní orientací (001) podle Millerových indexů, což je zřejmé i z Obr. 56. Dalšími zjištěnými parametry byly march coefficient, RWP faktor a velikost částic podle Halder Wagnera.

#### Zjištěné parametry:

- **March coefficient:** 1,011
- **RWP faktor:** 2,10 %
- **Velikost částic:** 0,0231  $\mu\text{m}$
- **Absolutní chyba měření velikosti částic:** 0,0042  $\mu\text{m}$

Hodnota march koeficientu udává, že přednostní orientace je v tomto případě jen velmi málo uplatněná, což koreluje s výsledky získanými v kapitole 6.1.5. Nízká hodnota RWP faktoru je způsobená tím, že podstatná část peaků oxidu zinečnatého je překryta odezvou polypropylenové krycí folie, čímž se zmenšuje prostor, do kterého je naitována matematická funkce a tím se snižuje i pravděpodobnost chyby. Naopak velikost částic s výsledky získanými v kapitole 6.1.5 příliš nekoreluje, což je způsobeno právě pohybem krycí fólie vlivem proudění kapaliny uvnitř cely. To má za následek rozšíření peaků v difraktogramu a to zase vede ke špatnému vyhodnocení velikosti částic.

K určení velikosti částic se využívá šířek peaků v difraktogramu. Ty mohou být kromě velikosti částic ovlivněny také špatnou přípravou vzorku. Pokud vzorek není správně zarovnán, dochází ke změně šířky peaků a tím k chybnému určení velikosti částic. Zarovnání vzorku nad úroveň holderu má za následek rozšíření peaků, což vede k získání nižší hodnoty velikosti, než je ve skutečnosti a naopak zarovnání vzorku pod úroveň holderu peaky zúží a získaná hodnota velikosti částic je oproti skutečnosti vyšší. To je způsobeno tím, že svazek rentgenového záření dopadá na vzorek pod jiným úhlem, než s jakým počítá software a to vede k ovlivnění výsledku. Vliv různého ofsetu vzorku na měřicí úhel je uveden na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Zde je vidět závislost rozdílu úhlu dopadajícího a odraženého rentgenového záření na úhlu dopadajícího záření a velikosti ofsetu.



Obr. 57 - Vliv ofsetu vzorku na úhel odraženého rentgenového záření

## 7. Závěr

Cílem diplomové práce bylo monitorování růstu krystalů oxidu zinečnatého z připraveného supersaturovaného roztoku, posouzení vhodnosti metod sloužících k analýze získaných krystalů (XRD a SEM) a návrh metody pro in-situ sledování růstu krystalů bez procesu separace. V teoretické části práce byla popsána problematika a princip funkce Ni-Zn akumulátorů společně s popisem použitých experimentálních metod analýzy krystalů oxidu zinečnatého.

Předmětem experimentální části byla analýza krystalů oxidu zinečnatého v různých fázích jejich růstu s využitím metody rentgenové difraktometrie a skenovací elektronové mikroskopie a doplňkově pomocí chelatometrické titrace. Dále se experimentální část zabývá návrhem cely pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu krystalů oxidu zinečnatého.

Metoda chelatometrické titrace, kterou byla analyzována koncentrace rozpuštěného ZnO v roztoku KOH v průběhu růstu krystalů, potvrdila teoretický předpoklad o průběhu této koncentrace v čase a to jak o rychlosti spuštění dekompozičního procesu, tak o hodnotě přesycené koncentrace v chvíli, kdy se dekompoziční proces výrazně zpomalil. Teoretický předpoklad o rychlosti spuštění dekompozičního procesu byl několik desítek hodin a stanovená hodnota kdy dojde ke zpomalení dekompozičního procesu, byla stanovena v intervalu přesycené koncentrace 0,2 – 0,4 mol/l. Prakticky pak ke spuštění dekompozičního procesu došlo přibližně po 30 hodinách a k jeho zpomalení při přesycené koncentraci přibližně při 0,38 mol/l (po 404 hodinách). Pomocí skenovací elektronové mikroskopie pak byly vzniklé částice analyzovány a to hlavně z pohledu jejich tvaru a velikosti.

Poznatky získané pomocí SEM korelují s výsledky získanými pomocí chelatometrické titrace, a sice že pokud dochází ke snižování koncentrace ZnO v přesyceném roztoku vlivem jeho precipitace, musí docházet buďto ke zvyšování počtu precipitovaných krystalů, nebo k jejich zvětšování. Prakticky dochází k oběma těmto jevům, nicméně díky vyšší rozpustnosti malých krystalů a vlivem Ostwaldova zrání jsou malé krystaly zpětně rozpouštěny a přeskupeny na větší krystaly a to zejména v pozdějších fázích růstu. Z pořízených snímků byla dále provedena kvantitativní analýza distribuce délek, šířek a poměrů délek ku šířkám krystalů jednotlivých vzorků a z těchto dat vytvořeny histogramy četností ve zvolených intervalech. Z těchto výsledků je možné pozorovat, že krystaly se postupem času prodlužují a zvětšuje se i jejich šířka. Do jistého bodu (přibližně 404 hodin) jsou změny dokonce patrné na první pohled. Z histogramů četnosti poměrů délek ku šířkám



je hlavně u později odebíraných krystalů patrné, že se tento poměr už nijak výrazně nemění, což je způsobeno tím, že se již nezvyšuje míra uplatnění přednostní orientace růstu krystalů. Při srovnání se snímky komerčně distribuovaného ZnO bylo zjištěno, že už po týdnu růstu jsou vytvořené krystaly 3x delší, než u komerčního ZnO. Co se týče tvaru krystalů, bylo již u prvního vzorku pozorováno, že krystaly mají tvar šestihranu. Ke změně tvaru v průběhu růstu nedocházelo. Krystaly si zachovávaly šestihrannou strukturu a měnila se pouze jejich velikost. Naproti tomu u komerčně distribuovaného ZnO není šestihranná struktura patrná.

Rentgenová difrakční analýza potvrdila výsledky získané s využitím elektronového mikroskopu. Byla potvrzena šestihranná struktura a to jak pro vytvořené krystaly, tak pro komerční ZnO. Kromě krystalografické struktury byly zjištěny i rozměry a tvar elementární buňky oxidu zinečnatého. Analýza ukázala, že se jedná o šesterečnou krystalografickou soustavu s rozměry mřížky  $a = 3,254 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,210 \text{ \AA}$ , s přednostní krystalovou orientací (001) podle millerových indexů, neboli že růst krystalů je přednostně orientován ve směru osy z. Dále bylo potvrzeno, že míra uplatnění přednostní orientace se přibližně 404 hodinách nemění, což bylo zjištěno i s využitím elektronového mikroskopu.

Analýza práškových krystalů s využitím elektronového mikroskopu není oproti rentgenové difrakční analýze příliš vhodná pro částice za hranicí pozorovatelnosti elektronovým mikroskopem. Například částice komerčně distribuovaného ZnO jsou tak malé, že měření jejich velikostí pomocí programu ImageJ bylo podstatně složitější než měření velikostí větších částic, protože snímky byly při zvětšení 20kx rozmazané a nebylo příliš zřejmé, kde která částice začíná a kde končí. Naopak pro větší částice se metoda s využitím elektronového mikroskopu ukázala oproti rentgenové difrakční analýze jako vhodnější, protože umožňuje přesnější posouzení částic a získání distribučního rozdělení takovýchto částic. Elektronový mikroskop bohužel neumožňuje určit materiál vzorku (pouze prvkovou analýzu), rozměry elementární buňky a přednostní orientaci analyzovaných krystalů. Za to nám ale může poskytnout obraz o tom, jak částice vypadají, což rentgenová difrakční analýza neumožňuje.

Rentgenová difrakční analýza velikostí a tvarů vytvořených částic je společně s Rietveldovou analýzou oproti analýze s využitím elektronového mikroskopu vhodnější pro velmi malé částice, které jsou za hranicí pozorovatelnosti pomocí elektronového mikroskopu. V tomto případě Rietveldova analýza vykazovala nejmenší absolutní chybu měření. Pro větší částice už ale byla absolutní chyba příliš velká. Dále nám umožňuje získat o zkoumaném vzorku informace, jako jsou tvar a rozměry elementární buňky, určit přednostní



orientaci krystalů vzorku a stanovit o jaký materiál se jedná, což metoda s využitím elektronového mikroskopu neumožňuje.

Při návrhu metody pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu, bylo provedeno několik experimentů za účelem výběru nejvhodnějšího krycího materiálu z pohledu chemické odolnosti v kyselém a zásaditém prostředí a v silných organických rozpouštědlech a fyzický návrh samotné cely, která je pro tuto metodu využita jako držák analyzovaného vzorku.

Materiály posuzované z pohledu vhodnosti použití jako krycího materiálu byly polyetylén, polyamid, polypropylen, polyvinylchlorid, polyethylenetereftalát-A a polyethylenetereftalát-G, polytetrafluorethylen a polyimid. Nejvhodnějšími materiály pro in-situ difrakční analýzu krystalů oxidu zinečnatého byly díky experimentům shledány polyvinylchlorid, polyethylenetereftalát-A a polyethylenetereftalát-G případně i polypropylen a polyamid.

Navržená cela byla následně podrobena testu funkčnosti. Samotné měření proběhlo bez větších problémů, nicméně metoda pro in-situ rentgenovou difrakční analýzu je stále ještě na začátku, tudíž její výsledky nejsou příliš uspokojivé. Pro její optimalizaci bude nutné eliminovat rizikové faktory jako je relativně velká odezva krycího materiálu, což lze do jisté míry zlepšit snížením jeho tloušťky. To ale zase vede k nižší pevnosti a větší citlivosti na tlak uvnitř cely způsobený prouděním kapaliny, což zásadním a nepříznivým způsobem ovlivňuje chybu celé analýzy. Dalším řešením tohoto problému je použití průtokového čerpadla s kontinuálním průtokem kapaliny, případně snížení průměru přívodních hadiček při použití peristaltického čerpadla.

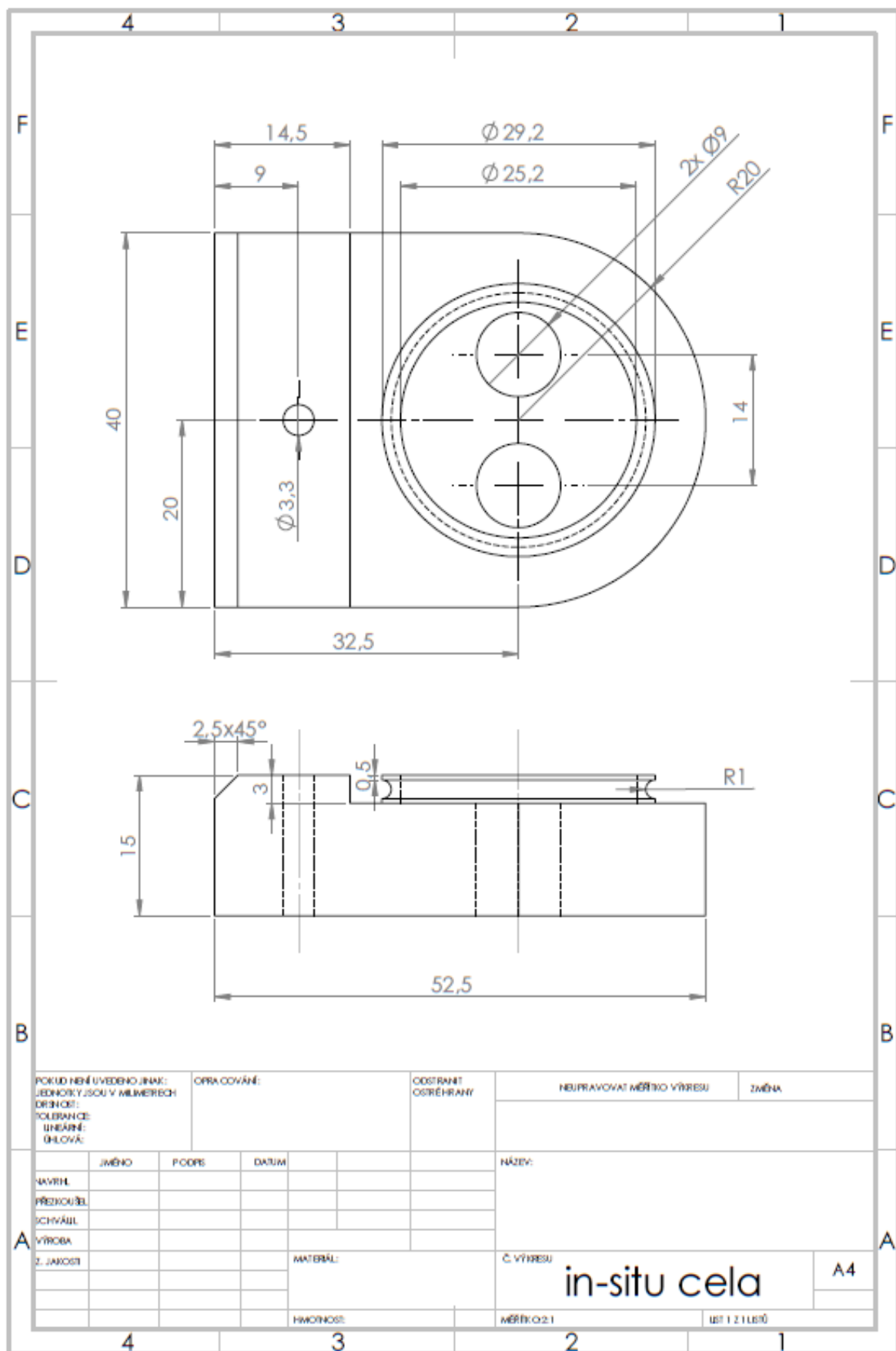
## Seznam použité literatury

- [1] LINDEN, D., REDDY, T. Handbook of batteries. 2002. ISBN 0-07-135978-8
- [2] BAGOCKIJ, V. S., SKUDIN, A. M. Elektrochemické zdroje proudu. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 340 s.
- [3] R. D. Armstrong a M. F. Bell, „The electrochemical behaviour of zinc in alkaline solution,“ Electrochemistry, p. 1, 1974.
- [4] M. Mokaddem, P. Volovitch a K. Ogle, „The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel,“ Electrochimica Acta, sv. 55, č. 27, s. 7867-7875, 2010.
- [5] Q. C. Horn a Y. Shao-Horn, „Morphology and Spatial Distribution of ZnO Formed in Discharged Alkaline Zn/MnO<sub>2</sub> AA Cells,“ Journal of The Electrochemical Society, sv. 150, č. 5, s. A652-, 2003.
- [6] L. Baugh a A. Higginson, „Passivation of zinc in concentrated alkaline solution—I. Characteristics of active dissolution prior to passivation,“ Electrochimica Acta, sv. 30, č. 9, s. 1163-1172, 1985.
- [7] CHLADIL, L. Studium jevů limitujících životnost sekundárních článků Ni-Zn. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 118 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D
- [8] KARÁSEK, S. Vliv zinečnanových iontů na kladnou hmotu Ni-Zn akumulátorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ladislav Chladil.
- [9] ZHENG, Y.; WANG, J. M.; CHEN, H. et al. Effects of barium on the performance of secondary alkaline zinc electrode. Material Chemistry and Physics. 2004, č. 84, s. 99-106.
- [10] H. Chang a C. Lim, „Zinc deposition during charging nickel/zinc batteries,“ Journal of Power Sources, sv. 66, č. 1-2, s. 115-119, 1997.
- [11] T.C. Adler, F.R. McLarnon and E.J. Cairns, I Electrochem. Soc., 140 (1993) 289.
- [12] D.E. Reisner and M. Eisenberg, Proc. Z'rh Intersociety Energy Conversion Engineering Co&. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1990, p. 372.
- [13] J. McBreen, J. Power Sources, 51 (1994) 27.

- [14] V. S. Levinson, Chemical Current Sources, VINITI, Moscow, Soviet Union, 1975.
- [15] Silver-zinc batteries, Chemical and physical current sources, TC-22 Review, Informelectro, Moscow, Soviet Union, 1973.
- [16] Electrochemical power, Rep. 3rd All-Union Scientific Conf., 19-21 Oct. 1989, Moscow, Soviet Union, 1989.
- [17] K. Bass, P.J. Mitchell. G.D. Wilcox and J. Smith, J. Power Sources. 35 ( 1991 ) 333.
- [18] Microscopy & Microanalysis Laboratory @MetE-METU [online]. Dostupné z: <http://labs.mete.metu.edu.tr/mml/gallery.htm>
- [19] B. Beverskog a I. Puigdomenech, „Revised pourbaix diagrams for zinc at 25– 300 °C,“ Corrosion Science, sv. 39, č. 1, s. 107-114, 1997.
- [20] Dr. REMY, Heinrich. Anorganická chemie I. 1961.
- [21] FALK, Uno, SALKIND, Alvin. Alkaline storage batteries.1969. 656 s
- [22] DENNISTON, Katherine; TOPPING, Joseph; CARET, Robert. General, organic and biochemistry. 6. vyd. [s.l.] : McGraw-Hill. ISBN 978–0–07–351110–8.
- [23] Dyson W.H., Schreier L.A., Scholette W.P. and Salkind A.J., J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 566
- [24] Dirkse T. P., in 'Zinc Silver-Oxide Batteries' , J. J. Lander and A. Fleisher (eds.), John Wiley, New York (1971) p. 19
- [25] Dmitrenko V.E., Zubov M.S. I Baulov v. I. and Kotov A.V., Spv. Electrochem., 15 (1979) 1481
- [26] Hendriks J., Ph-D. Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1984
- [27] C. Debiemme-Chouvy a J. Vedel, „Supersaturated Zincate Solutions: A Study of the Decomposition Kinetics,“ Journal of The Electrochemical Society, sv. 138, č. 9, s. 2538-2542, 1991.
- [28] R. E. F. Einerhand, Zinc Electrode Shape Change, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1989.
- [29] Bockris J.O'M, Nagy z. and Damjanovic A., J. Electrochem. Soc., 119 ( 1972) 285
- [30] ULLMANN, Vojtěch. Jaderná fyzika, radiační fyzika, radioisotopy: Rentgenová diagnostika. [online]. Dostupné z: <http://astronuklfyzika.cz/JadRadMetody.htm#2>

- [31] ZDROJE RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ [online]. Česká republika: Brádlar. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kryst/difrakce/bradler/zdroje.htm>
- [32] Bish, DL and Post, JE, editors. 1989. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, v. 20. Mineralogical Society of America.
- [33] Cullity, B. D. 1978. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed. Addison-Wesley, Reading, Mass.
- [34] Klug, H. P., and L. E. Alexander. 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. Wiley, New York.
- [35] Moore, D. M. and R. C. Reynolds, Jr. 1997. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd Ed. Oxford University Press, New York.
- [36] SPEAKMAN, Scott A. Estimating Crystallite Size Using XRD. [online]. Dostupné z : <http://prism.mit.edu/XRAY/oldsite/CrystalSizeAnalysis.pdf>
- [37] DANIŠ, S. Programy na rietveldovskou analýzu. Fullprof a GSAS. Matematickofyzikální fakulta Univerzity Karlovy.
- [38] SAOUT, Le, GWENN, KOCABA W., SCRIVENER. (2010). Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. Cement and Concrete Research. 2010.
- [39] NOIRFONTAINE, M.N., DUNSTETTER, F., COURTIAL, Mireille. (2006). Polymorphism of Tricalcium Silicate, the Major Compound of Portland Cement Clinker 2. Modelling Alite for Rietveld Analysis, an Industrial Challenge. Cement and Concrete Research. 2006.
- [40] WEIRICH, Th.E., WINTERER, M., SEIFRIED, S. (2000). Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO<sub>2</sub>. Ultramicroscopy. 2000.
- [41] Tváření kovů a plastů: Technologie II. *Katedra strojírenské technologie, FS, TU v Liberci* [online]. Liberec: Doc. Dr. Ing. Petr Lenfeld [cit. 2017-05-23]. Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm)

## Příloha 1



## Příloha 2

